HARVARD MEDICAL LIBRARY

RÖNTGEN

THE LLOYD E. HAWES COLLECTION IN THE HISTORY OF RADIOLOGY

Harvard Medical Library in the Francis A. Countway Library of Medicine ~ *Boston*

VERITATEM PER MEDICINAM QUÆRAMUS

Digitized by the Internet Archive
in 2011 with funding from
Open Knowledge Commons and Harvard Medical School

http://www.archive.org/details/thsesprsenteslaf00urba

Série A, n° 327.
N° d'ordre
986.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. G. URBAIN.

1re **THÈSE**. — Recherches sur la séparation des terres rares.
2e **THÈSE**. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le avril 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président*.
LIPPMANN, DITTE, } *Examinateurs*.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen	DARBOUX, Professeur	Géométrie supér.
Professeur honoraire	HERMITE.	
Professeurs	DE LACAZE-DUTHIERS	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	LIPPMANN	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY	Physique.
	APPELL	Mécanique rationn.
	DUCLAUX	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Yves DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITTE	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF	Astronomie phys.
	KŒNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	YÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	PELLAT	Physique.
	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
Secrétaire	FOUSSEREAU.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
26595 Quai des Grands-Augustins, 55.

A MON CHER ET VÉNÉRÉ MAITRE

MONSIEUR CH. FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

A MON PREMIER MAITRE,

A MON PÈRE,

MONSIEUR V. URBAIN,

RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE CENTRALE.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LA

SÉPARATION DES TERRES RARES.

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS. — HISTORIQUE.

On a donné le nom de *terres rares* à un groupe d'éléments très nombreux et toujours associés dans la nature. Ces corps sont caractérisés par l'insolubilité de leurs oxalates en liqueur neutre ou faiblement acide. Au point de vue analytique, ils se placent entre les métaux alcalino-terreux et l'alumine.

De tous les éléments ce sont ceux dont les séparations présentent les difficultés les plus grandes. Le nombre, l'analogie des caractères, toutes les conditions défavorables semblent s'être réunies pour maintenir dans l'obscurité et la confusion ces terres qui, aujourd'hui, ne sont plus rares que de nom. Seuls, les premiers termes de la série, le thorium, le cérium, peuvent s'obtenir sans trop de difficultés; quant aux autres, ils apparaissent plutôt comme une série continue et sont comme un défi jeté aux lois fondamentales de la Chimie sur la constance des rapports stœchiométriques.

Aucune différence caractéristique, aucune fonction chimique nette, dans l'état actuel de la Science, sur lesquelles on puisse baser une méthode rationnelle de séparation,

mais seulement des différences de solubilité ou de basicité qui ne permettent d'obtenir des termes extrêmes qu'en très faible quantité par rapport à la masse totale. Et encore, que d'efforts et de patience faut-il déployer pour arriver à n'isoler que quelques-unes de ces substances ! Bien plus, l'emploi d'une méthode de fractionnement ne donne pas, en général, comme termes extrêmes, des corps définis, mais des groupes de corps, des mélanges plus simples que le mélange primitif, sur lesquels il faut ensuite appliquer d'autres méthodes. On subdivise continuellement la matière initiale en un grand nombre de fractions.

Le travail de la séparation présente des difficultés de plus en plus grandes à mesure qu'il s'effectue et finit par demeurer stationnaire.

On a atteint alors la limite de fractionnement que la méthode pouvait donner. Il faut changer de procédé et, par conséquent, négliger des termes intermédiaires sous peine de perdre l'avantage des fractionnements antérieurs. Et il est constant que l'on s'arrête le plus souvent dans cette voie lorsque l'on n'a plus entre les mains qu'une proportion insuffisante de matière pour pouvoir encore la fractionner.

On atteint donc, en général, des limites de fractionnements et c'est dans l'interprétation exacte de la nature de ces limites que réside toute la délicatesse de ce décevant problème qui a mis si fréquemment en défaut la perspicacité des chimistes.

Je pense que, pour résoudre efficacement l'une de ces questions, dont le nombre est presque aussi considérable que celui des méthodes que l'on emploie, il faut surtout éviter d'avoir une idée préconçue sur la nature des terres rares et la complexité de leurs composants. Il faut s'efforcer de rejeter systématiquement toute espèce d'hypothèse *a priori* et ne jamais quitter le terrain solide de l'observation pour le domaine fragile des préoccupations théoriques.

Un aperçu rapide de l'histoire des terres rares me dispensera d'ailleurs de développer outre mesure ces considérations générales.

COMPLEXITÉ DES TERRES RARES.

Parmi les terres rares, le thorium, le cérium s'obtiennent assez aisément à l'état de pureté.

Les autres terres ne peuvent être isolées qu'au prix des difficultés les plus grandes.

Jusqu'en 1878, le didyme fut considéré comme une substance homogène.

Des savants tels que Marignac (1), Clève (2), Bunsen (3), Nilson (4) ont étudié ses sels, déterminé son poids atomique, observé son spectre sans établir ou soupçonner la nature complexe de ce corps.

Le didyme, substance bien définie, avait tous les caractères d'un élément.

Delafontaine (5), le premier, soupçonna la complexité de ce corps et annonça que le didyme renfermait une substance nouvelle caractérisée par un spectre d'absorption particulier.

M. Lecoq de Boisbaudran (6) isola de la samarskite une terre à spectre d'absorption, de poids atomique 150, qu'il appela le *samarium*.

Delafontaine (7), reprenant ses recherches, annonça que sa terre était un mélange de samarium et d'une autre terre sans spectre d'absorption, pour laquelle il réserva le nom de *decipium* qu'il avait donné primitivement au mélange.

---

(1) MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, p. 30-56; 1873.
(2) CLÈVE, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. II, p. 246-196; 1874.
(3) BUNSEN, *Ann. der phys. Pogg.*, p. 155-163; 1875.
(4) NILSON, *Berichte*, p. 659, 1875; p. 1058-1145; 1876.
(5) DELAFONTAINE, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 634.
(6) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 322.
(7) DELAFONTAINE, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 63.

Il paraît revendiquer la découverte du samarium et affirme que M. Lecoq de Boisbaudran n'aurait obtenu qu'un mélange analogue au sien.

D'autre part, Marignac ([1]), en étudiant le fractionnement des terres qui accompagnent la terbine et l'yttrium, établit l'existence de deux terres qu'il désigna par les symboles Y_α et Y_β.

Pour Delafontaine, Y_β serait du samarium et Y_α un mélange de decipium et de terbium.

M. Lecoq de Boisbaudran ([2]), qui a étudié l'Y_α de Marignac, conclut que cette substance était nouvelle et contenait au plus 10 pour 100 d'impuretés.

Cette terre a reçu le nom de *gadolinium*.

Le gadolinium et le decipium sont peut-être identiques.

L'homogénéité du samarium ne devait pas être de longue durée et a reçu des atteintes multiples.

M. Demarçay ([3]) est arrivé, par une série de fractionnements, à isoler du samarium une terre ne présentant plus que deux bandes de longueur d'onde $\lambda = 417$ et $\lambda = 374$.

Il désigna cette terre par le symbole S.

Krüss et Nilson ([4]), ayant observé des dissolutions qui ne présentaient que la bande $\lambda = 417$, désignèrent par Sm_α le corps caractérisé par cette bande.

Enfin M. Crookes ([5]), ayant suivi les fractionnements du samarium par l'examen des spectres de phosphorescence, conclut que le samarium de la gadolinite renferme trois composants G_ε, G_γ, G_θ caractérisés chacun par une bande de phosphorescence et que le samarium de la samarskite renferme, en outre, un quatrième composant S_δ.

([1]) Marignac, *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 3e série, p. 413; 1880.

([2]) Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 165.

([3]) Demarçay, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1552.

([4]) Krüss et Nilson, *Berichte*, t. XX, p. 2134.

([5]) Crookes, *Proc. Roy. Soc.*, t. XL, p. 503. — *Ann. Gen. meeting*, march 21 ist; 1889.

M. Crookes, qui a vu dans le fractionnement d'un grand nombre de terres rares s'éliminer successivement les bandes de phosphorescence, admet qu'une bande est caractéristique d'un élément. Il doute qu'on puisse jamais séparer ces corps les uns des autres et il leur donne en attendant le nom de *méta-éléments*.

Je pense que cette théorie doit être rejetée : grâce aux recherches de M. Lecoq de Boisbaudran et à celles de M. Verneuil, on sait aujourd'hui que la phosphorescence est due à des traces d'impuretés et que les corps purs ne sont pas phosphorescents.

Krüss et Nilson, qui ont observé combien l'intensité relative des bandes d'absorption d'un même spectre peut varier pour des échantillons de provenances diverses, paraissent persuadés, comme M. Crookes, qu'une seule bande caractérise un élément.

L'opinion de Krüss et Nilson ne me semble pas être à l'abri de toute critique : en soumettant à des fractionnements analogues des terres brutes provenant de divers minéraux, les différences initiales que l'on observe dans l'absorption disparaissent graduellement et les spectres des fractions comparables deviennent identiques pour des corps tels que l'erbium ou le néodyme.

En 1885, M. Auer de Welsbach [1] montra que le didyme exempt de samarium se compose de deux terres : le néodyme à sels rouges et le praséodyme à sels verts.

Si l'on soustrait du spectre de l'ancien didyme les spectres de ces éléments, on constate qu'il reste deux bandes $\lambda = 462$, $\lambda = 475$, qui n'appartiennent ni à l'un, ni à l'autre des nouveaux didymes.

Auer aurait donc scindé le didyme en trois corps. M. Crookes admet que ces bandes appartiennent à des corps distincts et M. Demarçay à un même corps.

---

[1] *Auer de Welsbach, Mon. chem.*, t. VI, p. 477-491.

Par des séries de fractionnements du didyme, M. Crookes a éliminé successivement toutes les bandes du didyme caractéristiques de ses méta-éléments et a obtenu finalement un didyme ne présentant plus que la bande bleue du praséodyme $\lambda = 444$; et il désigne par D_a le corps auquel il attribue cette bande.

D'autre part, M. Demarçay a pu obtenir une dissolution dans laquelle les bandes $\lambda = 444$ et 469 étaient d'égale intensité quand, dans le spectre d'Auer, la bande $\lambda = 444$ présente une intensité bien supérieure à la bande $\lambda = 469$.

Il existerait donc au moins trois composants du praséodyme.

Krüss et Nilson admettent, à l'aide de concordances spectrales, l'existence d'au moins neuf composants du didyme Di_α, Di_β, ..., Di_χ.

Enfin, par des considérations, spectrales encore, il est vrai, mais basées sur des faits totalement différents des précédents, M. H. Becquerel conclut également à la complexité du néodyme et du praséodyme.

M. Becquerel [1] a étudié le spectre d'absorption des cristaux en lumière polarisée. Dans ces conditions, les cristaux cubiques présentent naturellement le même spectre dans toutes les directions, quelle que soit l'orientation des vibrations lumineuses.

Dans les cristaux uniaxes, on observe deux spectres différents pour les vibrations ordinaires et extraordinaires.

Les cristaux biaxes présentent trois spectres principaux qui ont leur maximum ou leur minimum quand la vibration lumineuse coïncide avec l'un des axes d'élasticité optique. C'est, du moins, ainsi que les choses se passent avec les cristaux du système orthorhombique. Avec les cristaux clinorhombiques, on observe un phénomène curieux qui

---

(1) BECQUEREL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. IV, p. 170.

n'est pas imposé par la symétrie cristalline; le maximum ou le minimum d'absorption ne correspond pas pour toutes les bandes avec la direction des axes d'élasticité optique.

Diverses bandes ou divers groupes de bandes présentent des directions anomales d'absorption.

M. Becquerel interprète ce phénomène par l'hypothèse de la complexité élémentaire, parce qu'il est indépendant de la symétrie optique du cristal, et que parmi les bandes du sulfate de didyme, celles du praséodyme présentent des directions anomales d'absorption.

Les composants du didyme dont les sels sont isomorphes ne superposent pas nécessairement leurs axes d'élasticité optique (le phénomène ne peut être interprété par la dispersion des axes optiques) et chaque groupe de bandes devient maximum ou minimum suivant l'axe optique qui est propre à l'élément qui produit ces bandes. Parmi les bandes anomales du praséodyme M. Becquerel cite $\lambda = 469$ comme caractérisant un corps déjà signalé par M. Demarçay. De cette façon, le praséodyme contiendrait trois éléments distincts, le néodyme neuf, en tout douze corps.

Il me paraît nécessaire de donner au phénomène étudié par M. Becquerel quelque autre interprétation, puisque, d'après les plus récentes recherches de M. Demarçay, le néodyme est un élément unique à propriétés invariables.

Il serait rationnel de traiter ici le groupe des terbines, mais comme ces substances accompagnent toujours l'yttria dont elles sont très difficilement séparables, il est impossible de ne pas les mentionner en même temps que l'yttrium dans un exposé de l'histoire des terres rares.

Quand on fractionne les terres yttriques par une méthode quelconque mais efficace, les poids atomiques peuvent varier de 45 à 173. On obtient en général deux termes extrêmes dans un fractionnement, et l'on peut faire bien des hypothèses sur la nature des portions intermédiaires.

C'est de la sorte que Mosander ([1]), le premier, scinda l'yttria en trois substances : l'yttria vraie (p. a. 89), l'erbium (p. a. 170 env.) et la terbine intermédiaire ([2]).

Bahr et Bunsen ([3]), Clève et Hoglund ([4]) doutèrent de l'existence de la terre intermédiaire, en dépit de Delafontaine ([5]) qui maintint toujours son existence, opinion qui finit par prévaloir et que les travaux de Lawrence Smith ([6]), de Marignac et de M. Lecoq de Boisbaudran ([7]) ont mise hors de doute. Elle paraît se confondre finalement avec des substances que l'on désigna parfois par des noms nouveaux comme le *Mosandrum* de Laurence Smith et avec cette substance qui accompagne constamment l'yttrium d'après M. Lecoq de Boisbaudran et qui donne la phosphorescence Z_β.

M. de Boisbaudran admet que son poids atomique est au moins égal à 163 et qu'elle est accompagnée d'une autre terre donnant une bande $\lambda = 487$ et qu'il désigne par Z_δ.

Enfin, tout récemment, M. Demarçay ([8]) a isolé dans ce groupe, outre la terre Y_α de Marignac, une terre incolore sans spectre d'absorption qui ne peut être confondue avec aucune des terres précédentes et qu'il désigne par le symbole Σ.

Des groupes de l'yttria, le groupe erbique présente seul des bandes d'absorption.

Les terbines et l'yttrium sont toujours accompagnés

([1]) Mosander, *J. f. praktische Chemie*, t. XXX, p. 27; 1843.

([2]) Mosander avait donné le nom d'*erbium* à la terre jaune sans spectre d'absorption. Berlin nomma ensuite *erbine* la terre rose à spectre d'absorption et réserva le nom de *terbine* pour la terre sans spectre d'absorption.

([3]) Bahr et Bunsen, *Ann. der Chim.*, p. 137; 1866.

([4]) Clève et Hoglund, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XVIII, p. 193.

([5]) Delafontaine, *Arch. des Sc. phys. et nat.*, t. XXI, p. 97 et t. XXII, p. 30.

([6]) Lawrence Smith, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 146.

([7]) Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. CII, p. 395.

([8]) Demarçay, *Comptes rendus*, p. 728; 1896.

des terres erbiques; mais, pour les chimistes qui, les premiers, fractionnèrent les terres yttriques, l'erbine était considérée comme homogène.

Elle fut considérée ainsi jusqu'en 1878, époque à laquelle Delafontaine (1) pensa en avoir isolé un nouvel élément, le *philippium*. Le philippium n'existe pas, mais Delafontaine eut le mérite de susciter de nouvelles recherches sur les terres yttriques, et il résulta d'un grand nombre de travaux que l'erbine était le mélange le plus complexe dont les terres rares eussent donné l'exemple.

Soret (2) par des considérations spectrales admit dans l'erbine l'existence d'une terre à spectre d'absorption particulier qu'il distingua provisoirement par X.

Delafontaine annonça qu'il y avait identité entre son philippium et l'X de Soret. Clève nia cette identité. Marignac (3) tenta de retrouver le philippium de Delafontaine, et, fractionnant l'erbine, il en sépara une terre blanche sans spectre d'absorption et n'ayant d'ailleurs aucun rapport avec le philippium. Il nomma cette terre l'*ytterbium*.

Et Nilson (4), fractionnant l'ytterbine à son tour, en isola une terre à propriétés analogues, mais dont le poids atomique était très faible : le *scandium*.

Le scandium acquit au point de vue théorique une renommée énorme, car on le considéra comme identique à l'ékabore de Mendeleieff.

Il est curieux de constater l'enthousiasme que provoqua la découverte du scandium, qui venait si opportunément remplir une des cases vides du Tableau périodique quand les autres terres rares isolées vers la même époque, et qui ne sont ni plus ni moins intéressantes que le scandium, ne trouvent pas de place dans la Table de Mendeleieff.

---

(1) DELAFONTAINE, *Comptes rendus*, p. 559; 1887.
(2) SORET, *Comptes rendus*, p. 521; 1889.
(3) MARIGNAC, *Comptes rendus*, p. 578; 1887.
(4) NILSON, *Comptes rendus*, p. 945; 1888.

Clève [1], secondé par Thalen, montra que par une série de fractionnements de l'erbine, exempte d'ytterbine et de scandine, on pouvait scinder cette terre en trois substances à spectres particuliers d'absorption : la thuline, l'erbine vraie et l'holmine. Le thulium et l'holmium sont encore des éléments spectroscopiques.

Soret identifia l'holmine avec la terre X. Delafontaine maintint que le philippium et l'holmium étaient identiques, mais son opinion ne prévalut pas. Et Roscoë d'abord, Crookes ensuite établirent que le philippium était un mélange d'yttrium et de terbium.

L'holmium de M. Clève ne fut pas longtemps considéré comme homogène. M. Lecoq de Boisbaudran [2] parvint à le scinder en *holmium vrai* et *dysprosium*, ce dernier ne contenant que quatre bandes de l'ancien holmium. Mais aussitôt après la publication de M. de Boisbaudran, M. Crookes annonça qu'il avait isolé dans ce groupe une substance ne présentant qu'une seule bande $\gamma = 451$.

Je dois signaler que Krüss et Nilson annoncèrent l'existence de sept composants dans les terres holmiques

$$\underbrace{X_\alpha, X_\beta, X_\gamma, X_\delta;}_{\text{Holmium.}} \qquad \underbrace{X_\varepsilon, X_\zeta, X_\eta.}_{\text{Dysprosium.}}$$

de deux composants dans l'erbium

$$Er_\alpha, \quad Er_\beta$$

et de deux éléments dans le thulium :

$$Tm_\alpha, \quad Tm_\beta,$$

mais leurs arguments ne paraissent pas probants.

Je terminerai cet exposé très succinct par quelques mots sur l'yttrium.

---

(1) Clève, *Comptes rendus*, p. 478, 708; 1889.

(2) Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1003.

M. de Boisbaudran (1) montra que, indépendamment des terbines et gadolines qui l'accompagnent constamment, on éprouve des difficultés presque insurmontables à le séparer des terres phosphorescentes qu'il appelle Z_α et Z_β.

Pour ce savant, l'yttrium est une terre incolore, ayant un poids atomique voisin de 89 et dépourvue de phosphorescence.

L'opinion de M. Crookes, toute différente, basée sur l'observation des spectres de phosphorescence, doit être, semble-t-il, abandonnée.

Enfin, tout à fait dans ces derniers temps, MM. Schützenberger et O. Boudouard ont admis que les terres yttriques ne renfermaient que très peu d'yttrium à poids atomique 89 et qu'elles contenaient surtout une terre dont le poids atomique est voisin de 97.

C'est surtout en vue de résoudre le problème posé par MM. Schützenberger et Boudouard (2) que j'ai entrepris ce travail, et j'ai établi qu'il n'existait pas de terre à poids atomique 97, puisque, par des fractionnements multipliés, j'ai pu scinder ce corps en deux termes dont l'un de poids atomique 89 est de l'yttrium et l'autre de poids atomique 152 renferme surtout des terbines et des gadolines.

Cet exposé historique d'ailleurs très succinct serait fort incomplet s'il n'était accompagné de quelques mots sur l'histoire des fractionnements des terres rares et sur leur mode d'emploi.

Méthodes de fractionnement.

Les terres rares se subdivisent en trois groupes principaux :

1° Le groupe des terres dont les sulfates doubles potassiques sont insolubles dans une dissolution saturée de sul-

---

(1) Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. CIII, p. 627.

(2) Schützenberger et O. Boudouard, *Comptes rendus*; 1896-1897.

fate de potasse (*thorium, cérium, lanthane*) : *Groupe didymique;*

2° Le groupe des terres rares dont les sulfates doubles potassiques sont peu solubles : *Groupe terbique;*

3° Le groupe des terres dont les sulfates doubles sont solubles : *Groupe erbique* et *yttrium.*

Ce caractère est évidemment très relatif.

Le thorium se distingue assez nettement des autres terres rares par un grand nombre de réactions et de propriétés qui le rapprochent de l'uranium. Il peut être séparé sans trop de peine des terres voisines.

Avant les récentes et belles recherches de MM. Verneuil et Wyrouboff (1), l'isolement et la purification du cérium présentaient déjà de sérieuses difficultés. La méthode de Debray, qui consiste à décomposer par la chaleur les nitrates mixtes additionnés d'une forte proportion de nitrates alcalins, ne donne pas du cérium à poids atomique constant, ainsi que l'ont établi les travaux de MM. Schützenberger et O. Boudouard (2).

Le lanthane, qui se rapproche énormément du cérium dans les combinaisons céreuses, s'obtient déjà bien plus difficilement que les précédents, soit par la cristallisation des oxalates en dissolution nitrique, soit par la cristallisation des nitrates doubles ammoniacaux, soit par des fusions de nitrates à haute température.

Quand on a séparé des terres cériques le thorium, le cérium et la majorité du lanthane, il reste à séparer, entre eux, lanthane, praséodyme et néodyme. Ces terres renferment toujours en outre une notable proportion des corps du groupe des terbines.

Pour les séparer la meilleure méthode est la méthode de

---

(1) Verneuil et Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVIII, p. 679.

(2) Schützenberger, *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 360.

M. Auer de Welsbach. Elle consiste à faire cristalliser les nitrates doubles d'ammoniaque et des terres.

Dans cette méthode le lanthane cristallise d'abord. En cristallisant, le lanthane entraîne le praséodyme à sels verts et l'on obtient des eaux-mères incristallisables, qui renferment encore un peu de praséodyme et en outre la majorité du néodyme et la totalité des terbines.

On fractionne ensuite ces terres par le sulfate de potasse pour éliminer la majeure partie des terbines, puis on fait cristalliser les nitrates doubles des terres et de soude qui sont moins solubles que les sels correspondants d'ammoniaque.

On obtient ainsi le néodyme à sels roses.

Ces traitements doivent être répétés un très grand nombre de fois.

Les terres du groupe de l'yttria, dont les sulfates sont solubles dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, ne peuvent être séparées entre elles qu'au prix de difficultés inouïes.

Ces difficultés tiennent à deux causes :

1° Ces terres sont relativement en nombre considérable; on y admet l'existence des éléments suivants [1] :

	Yttrium. Ytterbium. Scandium.	Terres dont les dissolutions ne présentent pas de spectre d'absorption.
Erbines.	Erbium vrai. Thulium. Holmium. Dysprosium.	Terres dont les dissolutions présentent des bandes d'absorption caractéristiques.

[1] Je n'indique dans cette énumération que les éléments qui ont été isolés chimiquement, sinon à l'état de pureté, du moins d'une manière suffisante pour que leur existence puisse être considérée comme hors de conteste, sans tenir compte des considérations spectrales qui ont fait conclure certains auteurs à la complexité de ces corps.

Terbines.	Gadolinium. Terbium. Σ.	Terres sans spectre d'absorption. Ces corps se rapprochent beaucoup du didyme par l'ensemble de leurs propriétés.

2° Ces terres ont des propriétés extraordinairement voisines; elles ne diffèrent sensiblement pas par leurs fonctions.

A vrai dire, la terbine donne aisément un peroxyde par la calcination à l'air de sels dont l'acide n'est pas fixe; mais ce peroxyde est tellement instable que l'on n'a pu établir jusqu'ici aucune méthode de séparation ayant pour base ce caractère.

Les seuls procédés qui peuvent dès lors être utilisés pour séparer ces huit ou dix éléments sont les fractionnements basés soit sur la différence de basicité des oxydes, soit sur la différence de solubilité des sels.

La méthode la plus employée est le procédé classique de la décomposition ignée des nitrates.

Les nitrates yttriques exempts de nitrates alcalins entrent en fusion. Si l'on élève progressivement la température, il se dégage des vapeurs nitreuses; et si l'on n'a pas poussé trop loin la pyrogénation, on obtient par refroidissement un verre de sous-nitrates qui se dissout entièrement dans une faible quantité d'eau bouillante. Par refroidissement, on obtient de petits cristaux où s'accumulent de préférence les terres à spectre d'absorption moins basiques que l'yttrium.

On peut encore pousser la pyrogénation jusqu'à ce que, en reprenant par l'eau, la totalité de la matière n'entre pas en dissolution.

L'histoire des terres yttriques est liée intimement à celle de cette méthode.

Bahr et Bunsen, dans un travail classique, scindèrent ainsi les terres yttriques en deux termes extrêmes : l'er-

bine à sels roses et à oxyde rose et l'yttria à sels incolores et à oxyde blanc.

Sous l'influence de la chaleur, le nitrate d'erbine se décompose bien au-dessous de la température à laquelle s'altère le nitrate d'yttrium pur, qui peut résister à une température voisine du rouge. Toutefois, Bahr et Bunsen n'ont pu obtenir leurs termes extrêmes qu'après avoir effectué des centaines de fractionnements, tant il est difficile de séparer ces oxydes, et ils nièrent l'existence de la terbine à oxyde jaune. Pour eux cette coloration était due à une trace de didyme. Des savants tels que Clève tombèrent dans une erreur semblable. Et, pour la dissiper, il fallut toute l'autorité de Marignac. Toutefois, le Mémoire de Bahr et Bunsen demeura classique; leur erreur fut reproduite dans la plupart des Traités, conservant ainsi des idées inexactes sur la véritable nature des terres yttriques.

La pyrogénation des nitrates, appliquée à l'erbine par Marignac lui permit de découvrir l'ytterbine; et la même méthode, appliquée à l'ytterbine de Marignac permit à Nilson de découvrir le scandium. Cette méthode est donc précieuse, puisqu'elle fut féconde.

Elle sépare les terres dans l'ordre suivant qui est aussi celui de leurs basicités :

1° Scandium;
2° Ytterbium;
3° Erbium;
4° Holmium;
5° Thulium;
6° Terbium;
7° Gadolinium;
8° Yttrium.

Il serait évidemment impossible d'isoler ces différents corps par cette seule méthode, et le Travail de Bahr et Bunsen offre la mesure de ce qu'elle peut donner.

En général même cette méthode n'est pas applicable si

dans le mélange initial les terbines se trouvent en quelque abondance.

C'est ainsi qu'en fractionnant pendant plusieurs années les terres yttriques extraites des sables monazités, un chimiste aussi expérimenté que mon illustre et regretté maître Schützenberger, secondé par M. O. Boudouard, ne trouva par cette méthode aucune des terres que je viens d'énumérer mais une substance dont le poids atomique différait de dix unités du poids atomique de l'yttrium : substance qui paraissait dès lors rebelle au fractionnement.

J'ai pu me convaincre par des expériences multiples que la fusion des nitrates et, en général, tout mode de fractionnement basé sur la différence de basicité des terres yttriques ne donnent de bons résultats qu'avec les oxydes ne présentant pas la coloration orangée caractéristique de la terbine. Même s'ils renferment déjà une notable proportion de terbines, les oxydes qui ont été fortement calcinés, au four Forquignon, par exemple, sont toujours faiblement colorés relativement aux oxydes calcinés à basse température. Ce caractère devient très sensible et très caractéristique des terbines, si l'on humecte d'eau ces oxydes faiblement calcinés.

Dès lors, ce qui importe surtout c'est l'élimination des terbines.

Il existe à cet effet deux méthodes : le fractionnement des formiates et celui des sulfates doubles potassiques.

Mais laissons parler ici Marignac :

« Pour arriver à séparer autant que possible les uns des autres les divers oxydes de ce groupe (terres dont les azotates résistent le plus à la décomposition), j'ai eu recours à la différence de leur solubilité dans une des solutions saturée de sulfate de potasse. Mais cette séparation, toujours fort incomplète, ne réussit qu'à la suite d'opérations excessivement longues et nombreuses.

» On n'obtient aucun résultat utile si l'on se borne à pré-

cipiter les terres au moyen de la dissolution de sulfate de potasse et à épuiser le sulfate double qui s'est précipité par des additions successives du dissolvant. Il faut chaque fois redissoudre les terres et faire une nouvelle précipitation par le sulfate de potasse. Au début, lorsqu'il ne s'agit que d'obtenir une première série de produits de moins en moins solubles, on peut sans inconvénient dissoudre les terres dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique et ajouter à leur dissolution concentrée celle du sulfate de potasse. Mais pour une longue série d'opérations, dans laquelle on a constamment à traiter de nouveau les produits intermédiaires, il faut pouvoir les classer de manière à réunir ceux qui offrent à peu près la même composition. On a pour cela deux caractères : la détermination de l'équivalent et celle de la solubilité dans la solution de sulfate de potasse. La réunion de ces deux caractères est nécessaire, car on peut avoir avec le même équivalent des mélanges de terres très différentes par leur nature, comme le fait ressortir la différence de leur solubilité.

» Or, lorsqu'on veut estimer la solubilité de chaque produit dans la solution de sulfate de potasse, on obtient des résultats assez discordants, si l'expérience n'est pas faite toujours dans des conditions identiques, et je n'en ai obtenu de satisfaisants qu'en prenant toujours les terres à l'état de sulfates neutres. Cette condition amène quelques difficultés à cause de la faible solubilité de ces sulfates. Le mieux est, après les avoir desséchés et réduits en poudre, de les broyer dans un mortier avec un mélange à parties égales d'eau et d'une dissolution saturée de sulfate de potasse. Ce mélange dissout ces sels beaucoup mieux que l'eau seule. La dissolution opérée, on ajoute, si cela est nécessaire, une nouvelle quantité de solution de sulfate de potasse, de manière à avoir le volume de dissolution que l'on a jugé le plus convenable pour produire une précipitation partielle, puis du sulfate de potasse en poudre très

fine et en proportion un peu plus que suffisante pour saturer complètement la liqueur. Ce poids est calculé à raison de 12 à 15 pour 100 d'eau employée à la dissolution, plus un poids à peu près égal à celui du sulfate terreux soumis à ce traitement. La dissolution est facilitée en portant préalablement la liqueur à 30° ou 35° C.; mais il convient de ne pas dépasser cette température. La précipitation du sulfate double n'a lieu qu'au bout d'un temps assez long pour qu'on puisse facilement s'assurer qu'il reste une petite quantité de sulfate de potasse en poudre qui ne diminue plus par une agitation soutenue. Après quelques heures la précipitation est complète et la liqueur éclaircie. Si le précipité est peu abondant, il s'est formé lentement et adhère aux parois du vase en sorte qu'on peut décanter tout le liquide. Plus abondant, il se forme plus rapidement, n'est pas cohérent et doit être séparé par filtration. On le lave avec une petite quantité de solution saturée de sulfate de potasse....

» .... En appliquant cette méthode de séparation au mélange de terres qui a fait l'objet de ce travail, on constate, à mesure que l'on passe des terres les plus solubles aux moins solubles, les modifications suivantes :

» Leur équivalent, voisin d'abord de celui de l'yttria, augmente d'abord graduellement pour atteindre un maximum d'environ 120 (p. a. 156); en même temps la coloration des terres, d'abord d'un jaune pâle, devient de plus en plus orangée et foncée. Toutefois le maximum d'intensité de la couleur correspond à des produits dont l'équivalent est compris entre 113 (p. a. 145,1) et 118 (p. a. 152). A partir de ce maximum, l'équivalent diminue lentement mais régulièrement jusqu'à 116 ou 115 (p. a. 150) en même temps que la coloration. Si l'on pousse l'épuisement jusqu'à ce que la dissolution de sulfate de potasse ne retienne plus que $\frac{1}{40000}$ de terre, les dernières portions dissoutes reprennent une teinte un peu plus décidée et plus

sombre ; en même temps leur dissolution offre une coloration rosée indiquant la présence d'une proportion notable de didyme. »

L'acide formique est aussi un excellent réactif des terres de ce groupe. Si le mélange est riche en terbines, on concentre la dissolution jusqu'à ce qu'il s'en dépose une partie sous la forme d'un précipité blanc microcristallin. Les eaux-mères renferment les autres terres et une proportion considérable de terbines et donnent par la concentration une dissolution presque sirupeuse, d'où il est presque impossible d'extraire les terbines, si ce n'est par addition d'alcool.

Il est bon de rappeler à ce sujet que Delafontaine, se laissant tromper par la solubilité du formiate de terbium dans la dissolution de formiate d'yttria, avait admis entre l'yttria et la terbine l'existence d'une autre terre, la *philippine,* qui ne doit être considérée que comme une limite de fractionnement formé par un mélange d'yttria et de terbines.

Telles sont, avec le fractionnement des oxalates dans l'acide nitrique dont j'aurai l'occasion de parler plus loin, les principales méthodes efficaces et les mieux étudiées pour le fractionnement des terres rares. Dans les Chapitres qui vont suivre, je décrirai mes expériences personnelles et ce qu'on peut attendre des différents modes de fractionnements dont j'ai fait usage dans le cours de ces recherches.

Ce Travail a été fait entièrement au laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Paris, et je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma reconnaissance à mon cher et vénéré Maître, M. Ch. Friedel, qui m'a constamment encouragé et dirigé dans ces décevantes et pénibles recherches, qui furent commencées dans son laboratoire particulier et terminées dans le laboratoire qui avait été occupé par Alphonse Combes, ce savant distingué qui guida également mes premiers pas dans la Science et dont la mort prématurée me ravit la précieuse amitié.

CHAPITRE II.

TRAITEMENT DES MINÉRAUX.

1° *Sables monazités.*

Les sables monazités ont été dans ces dernières années l'objet de nombreuses recherches. Cette source de terres rares était donc particulièrement intéressante à étudier.

Ces sables sont un mélange fort complexe d'espèces minéralogiques très diverses.

On en sépare aisément du quartz, des grenats, des zircons, du fer titané, de la monazite, etc.

Afin d'éliminer la silice et l'acide phosphorique, ces sables ont été traités par le carbonate de soude dans de grands creusets. Le produit de l'attaque a été ensuite repris par l'eau.

La partie insoluble renfermant les oxydes métalliques fut traitée, encore humide et présentant l'aspect d'une bouillie molle, par l'acide sulfurique, dans la proportion d'environ les deux tiers du poids des oxydes sans qu'on eût à redouter la formation de grumeaux à l'intérieur desquels l'acide ne pourrait pénétrer, ce qui serait inévitable si l'on avait arrosé d'acide sulfurique la matière sèche.

J'ai effectué ces attaques dans un four industriel très approprié à cet usage et qui fut mis très obligeamment à ma disposition par mon ami, M. Tilly, industriel à Arcueil-Cachan.

Dans un massif de briques réfractaires, deux grands cylindres de fonte, à fond hémisphérique, sont chauffés par un foyer central alimenté avec de la houille.

Les flammes du foyer sont astreintes à faire simultanément le tour des deux cylindres avant de se rendre à la cheminée. En réglant convenablement les registres, on peut chauffer, sans atteindre le rouge, à une température

suffisante pour éliminer l'excès d'acide. La matière était constamment agitée avec une forte tige de fer.

Toute la matière, 40^{kg}, fut traitée dans ce four et l'opération fut terminée en une journée.

Après l'attaque, le poids de la matière avait sensiblement doublé. Cette substance fut traitée par dix fois son poids d'eau, en projetant peu à peu la matière dans le dissolvant et en agitant constamment. Au bout de quelques jours de repos, la matière fut décantée et la dissolution traitée par l'acide oxalique pour précipiter les terres rares.

Après plusieurs épuisements par l'eau de la portion indissoute, la matière fut attaquée de nouveau et traitée comme précédemment.

Toutes ces opérations furent effectuées dans des tonneaux coupés par le milieu et qui avaient été transformés de la sorte en baquets d'une capacité de 100^{lit} environ.

Les oxalates furent réunis, lavés sur toile et séchés.

Ces oxalates furent oxydés par l'acide nitrique à l'ébullition.

Les nitrates, concentrés à consistance sirupeuse, furent traités par une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse. On ajoute au besoin, à la dissolution froide, un excès de sulfate solide et pulvérisé.

Les sulfates doubles précipités sont lavés par une dissolution saturée de sulfate double potassique. On les transforme ensuite en hydrates en les faisant bouillir avec de la soude ou de la potasse. Le précipité d'hydrates se lave aisément par décantation. On poursuit les lavages jusqu'à ce que les eaux ne bleuissent plus le tournesol et ne précipitent plus le chlorure de baryum. On fait alors bouillir les hydrates avec de l'acide oxalique. Les oxalates filtrés, lavés, séchés sont de nouveau transformés en nitrates et les nitrates sont amenés à consistance sirupeuse pour éliminer l'excès d'acide.

Pour séparer de cette substance le cérium et le thorium, j'ai employé d'abord le procédé de Debray qui consiste à fondre les nitrates avec huit à dix fois leur poids d'un mélange d'azotate de potasse et de soude.

Dans une première fusion, on maintient la température au voisinage de 360°, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs nitreuses ait cessé. Dans une seconde fusion sur le produit déjà précipité, on maintient la température au voisinage de 320°. On obtient de la sorte du cérium déjà très pur, mais renfermant toutefois la totalité de thorium contenu dans le mélange primitif. On reprend par l'eau la masse après refroidissement ou l'on verse lentement la masse fondue en un mince filet dans l'eau, mode opératoire peut-être plus délicat que le précédent, mais plus économique et plus rapide. On filtre et on lave le précipité avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque. Si le précipité est peu abondant, on peut le redissoudre très rapidement dans l'acide iodhydrique qui réduit l'oxyde céroso-cérique et le transforme en iodure céreux. On peut employer de préférence un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique qui réduit la proportion d'acide iodhydrique à la quantité qui est juste nécessaire à la réduction. Je l'ai restreinte encore en faisant passer dans la dissolution chaude un courant d'hydrogène sulfuré qui régénérait l'acide iodhydrique avec dépôt de soufre à mesure qu'il se formait de l'iode libre dans la réaction.

Lorsque MM. Verneuil et Wyrouboff eurent publié les résultats de leurs recherches sur la séparation et la purification du cérium, je fis uniquement usage de leur méthode qui donne très rapidement d'excellents résultats. J'indiquerai en quelques mots en quoi consiste cette méthode et comment j'en ai fait usage.

A la dissolution des nitrates mixtes, on ajoute de l'eau oxygénée : le thorium précipite complètement et n'entraîne avec lui qu'une faible proportion des autres terres. A la

liqueur filtrée, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque très diluée. Il se forme un précipité rouge d'hydrate cérique qui n'entraîne également avec lui qu'une faible quantité d'impuretés. On arrête la précipitation fractionnée lorsque la liqueur mère donne un précipité blanc. La dissolution ne renferme plus alors que les azotates de didyme, de lanthane et d'ammoniaque; on la concentre en y ajoutant au besoin du nitrate d'ammoniaque et l'on fait cristalliser (procédé Auer de Welsbach).

Pour purifier le cérium brut obtenu par le fractionnement par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée, MM. Verneuil et Wyronboff recommandent de le faire bouillir, ce qui réduit l'hydrate cérique rouge en hydrate céroso-cérique jaune pâle. Le précipité, qui se décante aisément, est alors soigneusement lavé. On le dissout à chaud dans l'acide nitrique et l'on concentre la dissolution rouge de nitrate céroso-cérique jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend alors par l'eau 20 à 30 fois environ le poids des nitrates et l'on ajoute de l'azotate d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur en renferme de 5 à 6 pour 100. On porte à l'ébullition et l'on obtient, grâce à la présence constante de quelques centièmes d'acide sulfurique dans le réactif, un abondant précipité jaune clair, qui se dépose rapidement au fond du vase et se filtre aisément; on le lave avec une dissolution chaude d'azotate d'ammoniaque à 10 pour 100. Le cérium ainsi obtenu ne présente plus aucun des caractères des terres voisines.

On peut redissoudre le précipité en le traitant par l'acide sulfurique. On élimine par la chaleur l'excès d'acide. Quand il ne se dégage plus de vapeurs acides et que le sulfate est devenu complètement blanc, on éteint le feu. On projette le sulfate céreux dans de l'eau glacée, par petites portions. On fait ensuite cristalliser la dissolution lentement au bain-marie.

On peut redissoudre commodément le précipité en le

mettant en suspension dans l'eau et en y faisant passer un courant d'acide sulfureux. S'il reste un léger précipité, on le dissout très aisément à froid dans l'acide nitrique. La dissolution céreuse peut être alors précipitée par le carbonate d'ammoniaque à l'état de carbonate céreux.

La dissolution des terres yttriques, séparée des thorium, cérium, lanthane, didyme, par le sulfate potassique, ainsi que je l'ai précédemment décrit, est précipitée par la potasse à l'ébullition. Le précipité d'hydrates est lavé tant que la liqueur précipite par le chlorure de baryum. Par ébullition avec l'acide oxalique, on le transforme en oxalate; la calcination des oxalates donne les oxydes.

2° *Æschynite.*

L'æschynite est un titano-niobate qui renferme du fer, du calcium, du thorium, de l'yttria et une trace de fluor.

On l'attaque généralement comme tous les minéraux qui renferment des acides tels que le titane, le niobium et le tantale par le bisulfate de potasse. J'ai traité de la sorte une certaine quantité de ce minéral finement pulvérisé dans une capsule de platine d'une capacité de 1^{lit} environ; mais je ne pouvais guère attaquer ainsi que 100^{gr} de minerai à la fois et je renonçai bientôt à ce genre d'attaque.

A l'encontre de ce qui est généralement indiqué dans les Traités, l'æschynite s'attaque bien, en somme, par l'acide sulfurique. Ce mode d'attaque donne de bons résultats, sinon pour obtenir les acides du groupe niobique dont je ne me suis pas occupé, du moins les terres rares qui les accompagnent et qui font l'objet de ce Travail.

Le minerai, réduit en poudre impalpable et humecté d'eau, a été attaqué par l'acide sulfurique. On chauffe d'abord légèrement pour enlever l'eau, puis un peu plus fort pour éliminer la majeure partie de l'excès d'acide.

La matière se prend en masse. On la pulvérise finement et l'on chauffe au-dessous du rouge, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs acides soit devenu sensiblement nul.

Après refroidissement, la matière pulvérulente fut projetée par petites portions dans de l'eau glacée et agitée constamment.

Après vingt-quatre heures de repos, la dissolution fut décantée. La portion insoluble renfermant les acides titanique, niobique et tantalique, etc..., ainsi que des portions de minerai mal attaquées, fut soumise à des traitements semblables, jusqu'à ce que le résidu insoluble fût complètement blanc.

La liqueur décantée a été précipitée par l'ammoniaque pour éliminer les métaux alcalino-terreux. Les hydrates, après un lavage prolongé, furent dissous dans un grand excès d'acide azotique concentré et la dissolution fut maintenue, durant plusieurs jours, à l'ébullition, en remplaçant l'acide à mesure qu'il s'éliminait. Ce traitement a pour but d'insolubiliser la majeure partie des acides rares contenus dans la dissolution.

La liqueur fut ensuite évaporée à siccité et reprise par l'eau. La dissolution fut abandonnée à elle-même jusqu'à ce qu'on pût décanter, ce qui a exigé plusieurs jours, le précipité étant très fin et onctueux. Ce précipité ne pouvait être séparé par filtration, parce qu'il passe à travers les filtres, à moins qu'il ne les bouche.

La dissolution a été additionnée d'oxyde de cuivre précipité noir.

D'après MM. Schützenberger et O. Boudouard, cet oxyde déplace le thorium de ses dissolutions et ne déplace pas les autres terres.

Après une digestion prolongée à la température de 80°, la liqueur a été filtrée et le précipité lavé. Ce précipité renfermait, outre l'excès d'oxyde de cuivre, la majorité

du thorium, mais il renfermait également une sensible proportion des autres terres.

La dissolution verte, séparée du précipité précédent, a été traitée par l'hydrogène sulfuré pour en séparer le cuivre et les autres métaux qui précipitent par ce réactif.

La dissolution filtrée fut portée à l'ébullition pour éliminer l'hydrogène sulfuré et traitée par le brome pour peroxyder le fer. Elle fut ensuite additionnée d'acide oxalique qui précipita les terres rares.

Les oxalates furent calcinés. Les oxydes de couleur jaune ont été dissous dans l'acide nitrique.

Les nitrates, évaporés à consistance sirupeuse, ont été projetés dans une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse.

Après plusieurs jours de contact avec le réactif, la liqueur a été séparée du précipité de sulfates doubles.

Ce précipité a été traité par la soude à l'ébullition.

Les hydrates très denses et faciles à laver, ainsi obtenus, ont été dissous dans l'acide nitrique.

La liqueur neutralisée par l'ammoniaque a été additionnée d'un excès d'une dissolution saturée chaude d'oxalate d'ammoniaque.

La dissolution, après refroidissement et filtration, a donné, par addition d'acide nitrique, un précipité abondant d'oxalate de thorium.

Ce résultat montre que l'oxyde de cuivre ne précipite pas totalement la thorine de ses dissolutions.

Les oxalates séparés du thorium et renfermant le didyme, le cérium et le lanthane étaient en proportion trop faible pour pouvoir être soumis à un traitement fructueux.

La dissolution des sulfates doubles yttriques a été précipitée par l'ammoniaque.

Les hydrates ont été lavés puis redissous, et ces traitements successifs ont été répétés jusqu'à ce que toute trace de potasse ait été éliminée.

3° *Cérite.*

La cérite est un silicate hydraté de cérium, de lanthane et de didyme. Ce minéral renferme en outre une faible quantité de terres yttriques, de fer et de chaux.

La matière finement pulvérisée fut humectée d'eau et traitée par environ les $\frac{2}{3}$ de son poids d'acide sulfurique. L'excès d'acide fut chassé par la chaleur et le magma solide provenant de l'attaque fut bien pulvérisé.

La reprise par l'eau fut effectuée en projetant par petites portions cette matière dans l'eau glacée et en agitant constamment. La dissolution fut ensuite décantée et le liquide clair fut précipité par l'acide oxalique. L'attaque de la portion insoluble fut renouvelée jusqu'à ce qu'elle ne cédât plus sensiblement de sulfates à l'eau.

Les oxalates furent attaqués par l'acide nitrique à l'ébullition et les nitrates soumis au traitement antérieurement décrit à propos des sables monazités pour en éliminer le cérium par le procédé de MM. Verneuil et Wyrouboff.

La dissolution des nitrates de didyme et de lanthane fut additionnée de nitrate d'ammoniaque et soumise à la cristallisation.

4° *Gadolinite.*

La gadolinite est un silicate hydraté d'yttria, de cérium, lanthane, didyme, glucinium, urane et fer. Ce minéral fut pulvérisé et attaqué par l'acide chlorhydrique.

La dissolution fut amenée à siccité, la matière sèche fut maintenue durant plusieurs heures à 110° C. pour insolubiliser la silice, puis traitée par l'eau et filtrée.

La dissolution des chlorures fut précipitée par l'acide oxalique. Les oxalates lavés et séchés furent calcinés et les oxydes furent dissous dans l'acide nitrique. La dissolution des nitrates fut de nouveau précipitée par l'acide oxalique parce qu'elle renfermait encore beaucoup de fer. Les oxa-

lates furent calcinés de nouveau et les oxydes furent transformés en sulfates.

La dissolution des sulfates fut concentrée au bain-marie. J'obtins une abondante cristallisation de sulfates roses. Les eaux-mères furent de nouveau précipitées par l'acide oxalique. Les oxalates furent calcinés, les oxydes furent transformés en sulfates que je fis encore cristalliser.

Les sulfates ainsi débarrassés suffisamment de l'excès d'acide libre par cristallisation furent transformés en éthylsulfates par double décomposition avec l'éthylsulfate de baryum, et cette dissolution fut soumise à la cristallisation fractionnée.

Traitement de la thorite.

La thorite et sa variété l'orangite sont des silicates hydratés de thorium, d'uranium et de fer.

Elle s'attaque aisément par l'acide chlorhydrique sans même qu'il soit nécessaire de pulvériser le minerai.

La dissolution des chlorures est évaporée à siccité et la matière sèche maintenue durant plusieurs heures à 110°C. pour insolubiliser la silice. On reprend par l'eau acidulée et l'on fait passer dans la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb et l'étain.

La liqueur est filtrée puis soumise à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré et peroxydée par du brome ou de l'acide nitrique. On ajoute alors de l'acide oxalique.

Les oxalates sont d'abord lavés par décantation puis filtrés et lavés. Toutefois il est presque impossible d'éliminer le fer par une seule précipitation par l'acide oxalique.

Il existe plusieurs méthodes de traitement des oxalates que j'ai expérimentées tour à tour.

Mis en digestion avec une dissolution froide d'oxalate d'ammoniaque, l'oxalate de thorium se dissout. Il reste quelques centièmes de thorium dans les oxalates insolubles

et l'on retrouve une proportion notable des terres voisines dans la dissolution thorique.

On peut précipiter le thorium de sa dissolution soit par addition d'acide nitrique qui précipite de nouveau l'oxalate de thorium presque insoluble dans les acides, soit par l'ammoniaque qui donne un précipité d'hydrate.

On redissout l'hydrate de thorium dans l'acide chlorhydrique sans excès et l'on précipite la dissolution étendue à l'ébullition par l'hyposulfite de soude.

Cette méthode ne donne pas de résultats très satisfaisants.

La précipitation des sulfates basiques par la chaleur donne également de mauvais résultats.

J'ai indiqué une méthode qui permet d'obtenir rapidement du thorium très pur.

Le précipité d'hydrates provenant de la précipitation par l'ammoniaque de la dissolution des oxalates dans l'oxalate d'ammoniaque est dissous dans l'acide nitrique.

Les nitrates sont évaporés à sec pour éliminer l'excès d'acide. On dissout les nitrates dans une faible quantité d'eau et l'on ajoute à la liqueur une dissolution fraîchement préparée d'acétylacétonate de sodium.

Dans ces conditions, le nitrate de thorium donne un précipité d'acétylacétonate de thorium

$$\begin{array}{l} \quad\;\; /CH(CO.CH^3)^2 \\ Th\text{—}CH(CO.CH^3)^2 \\ \quad\;\; \backslash CH(CO.CH^3)^2 \\ \quad\;\; \backslash CH(CO.CH^3)^2 \end{array}$$

peu soluble dans l'eau. Le précipité est séché sur l'acide sulfurique et traité par le chloroforme qui dissout tout l'acétylacétonate de thorium. On épuise la dissolution aqueuse par le chloroforme et l'on fait cristalliser. On obtient ainsi de gros cristaux que l'on purifie par quelques cristallisations.

Dans les mêmes conditions les autres terres rares donnent

non pas l'acétylacétonate normal, mais des sels doubles sodiques presque insolubles dans tous les solvants. En outre, les acétylacétonates des autres terres ne sont pas isomorphes avec l'acétylacétonate de thorium.

Enfin l'acétylacétonate de thorium distille dans le vide, quoique en se décomposant partiellement. Les acétylacétonates des autres terres sont fixes et se décomposent quand on les chauffe.

J'ai indiqué, à propos du traitement de l'æschynite, les résultats que l'on obtient avec l'oxyde de cuivre précipité noir, réactif proposé par MM. Schützenberger et O. Boudouard.

Enfin j'ai expérimenté l'emploi de l'eau oxygénée, récemment proposé par MM. Verneuil et Wyroubolf, qui précipite un peroxyde de thorium de ses dissolutions; cette réaction quantitative avec la liqueur des nitrates m'a donné d'excellents résultats.

CHAPITRE III.

CONDUITE DES FRACTIONNEMENTS. — DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES. — SPECTRES D'ABSORPTION.

CONDUITE DES FRACTIONNEMENTS.

Il est difficile de formuler des règles précises sur la manière dont un fractionnement doit être conduit, et en général la façon d'opérer varie avec la plupart des méthodes; elle dépend essentiellement des réactifs dont on fait usage et du degré de complexité des mélanges que l'on fractionne.

On peut, cependant, faire quelques considérations générales sur ce mode particulier de séparations, dont on fait un usage si fréquent non seulement dans la Chimie des terres rares, mais encore dans la Chimie organique, qui par ses méthodes se rapproche beaucoup de la précédente.

En général, un fractionnement ne peut donner que deux termes extrêmes en proportion considérable dans certains cas, en faible proportion dans d'autres cas, par rapport aux termes intermédiaires.

Il arrive fréquemment que ces portions ont une composition telle que, dans les conditions où s'effectuent les fractionnements, on ne peut plus pousser au delà les séparations. Le plus souvent les portions extrêmes ne sont pas des corps uniques, mais des groupes de corps que la méthode ne permet pas de séparer. Il se produit là ce que l'on constate fréquemment dans les distillations fractionnées, où un mélange de corps distille à température constante, quoique ses composants aient des points d'ébullition sensiblement différents à l'état de pureté.

Ces divers termes, inséparables par la méthode que l'on applique, sont les *limites* de cette méthode.

Si l'on veut alors effectuer des séparations efficaces et reculer la limite de fractionnement, il faut changer de méthode, de manière à modifier le rapport des constituants du mélange. Quand ce rapport a nettement changé on peut revenir au premier mode de fractionnement.

On observe souvent que diverses méthodes ont des limites voisines, ce qui se comprend d'autant mieux que les composants d'un produit limite sont nécessairement des corps très voisins et par conséquent très difficilement séparables. C'est la difficulté de faire varier certaines de ces limites qui a fait fréquemment admettre l'existence d'éléments nouveaux, et l'on ne saurait trop se mettre en garde contre cette constance de composition.

Il est une autre cause d'erreur qui mérite de fixer l'attention. La manière dont se comporte un fractionnement dépend de la composition du mélange et l'on peut observer des cas où la même méthode de fractionnement pourra donner des résultats tout à fait différents.

Ainsi a-t-on un mélange de sulfate de thorium et de

cérium : si la proportion de thorium est considérable par rapport à la proportion du cérium, le thorium s'obtient dans les têtes du fractionnement, soit que l'on obtienne le sulfate de thorium à 9 molécules d'eau, par la méthode de Nilson, soit qu'à l'ébullition on obtienne des précipités de sous-sulfates de thorium cotonneux.

Si au contraire le cérium se trouve en grandes quantités dans le mélange par rapport au thorium, on obtient d'abord du cérium pur et les eaux-mères retiennent la totalité du thorium, ainsi que MM. Verneuil et Wyrouboff l'ont démontré.

Il semble que dans une cristallisation fractionnée, si un corps se trouve à l'état de traces dans le mélange, il doit s'accumuler nécessairement dans les eaux-mères. C'est là une idée généralement admise, mais qui n'en est pas moins très fausse.

Si les sels sont isomorphes, et c'est le cas général pour les divers sels des diverses terres rares, on peut observer que la trace de matière s'accumule souvent de préférence dans les premiers cristaux, sans que la solubilité des sels soit sensiblement différente.

J'ai été très frappé de ce fait dans des fractionnements d'éthylsulfates de didyme.

MARCHE GÉNÉRALE D'UN FRACTIONNEMENT.

Pour faire un fractionnement efficace il n'est pas nécessaire de diviser indéfiniment sa matière.

Ce procédé, que l'on est tenté de suivre tout d'abord quand on n'a pas suffisamment l'habitude des fractionnements, donne le plus souvent de déplorables résultats, à moins que la méthode ne donne par elle-même des séparations très efficaces.

Si l'on veut obtenir un maximum de produits extrêmes on peut opérer de la manière suivante :

La dissolution primitive I donne des cristaux.

En dissolvant ces cristaux on a une dissolution II qui cristallise à son tour. On dissoudra ces cristaux qui donneront une dissolution III. Mais pendant que la dissolution II a cristallisé, la dissolution I a cristallisé également; on réunira donc les eaux-mères de la dissolution II aux cristaux de la dissolution I, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on ait fait un nombre de fractions proportionné à la quantité de matière dont on dispose et à l'efficacité de la méthode. Quand ce premier résultat est atteint, on n'augmente plus le nombre des fractions et l'on procède différemment.

Il est évident qu'il se trouve dans la capsule II une grande quantité de la substance qui doit s'accumuler dans la capsule I. Il faut donc faire exécuter aux eaux-mères un mouvement en sens inverse du mouvement que l'on a fait exécuter aux cristaux. Considérons, par exemple, la fraction V, les premiers cristaux qui apparaîtront dans cette capsule passeront dans la capsule VI, les dernières eaux-mères passeront au contraire dans la capsule IV.

Il est évident que l'on doit proportionner ces déplacements aux quantités relatives des substances que l'on se propose de séparer.

Tout fractionnement qui ne serait pas suivi de très près par un caractère ou des caractères bien précis serait inefficace.

Ce mode opératoire s'applique également bien aux cristallisations fractionnées et aux précipitations partielles.

Il est préférable parfois d'opérer d'une manière un peu différente.

Je considère la fraction V. En poursuivant les séparations sur cette portion, je la divise en quatre portions; la première ira dans la portion VI, la seconde demeurera dans la fraction V, la troisième dans la portion IV et la quatrième dans la portion III.

Ce mode opératoire donne parfois des résultats plus avantageux, mais, si l'on a un nombre un peu considérable de fractions, on risque, en raison de sa complication plus grande, de faire de regrettables confusions.

Dans tout mode de fractionnement ne présentant pas de limite intermédiaire, la proportion des corps que l'on se propose d'éliminer varie suivant une série décroissante et le nombre de fractionnements nécessaires pour obtenir un corps pur est théoriquement infini : les expériences de M. Crookes sur l'yttrium sont probantes à ce sujet. Dans ces conditions, il est difficile et même arbitraire de chercher à préciser le nombre de fractionnements nécessaires pour obtenir un corps, ce nombre dépendant surtout du rendement que l'on se propose d'atteindre.

MÉTHODES QUI PERMETTENT DE SUIVRE LA MARCHE DES FRACTIONNEMENTS ET DE CLASSER LES MATÉRIAUX.

On pourrait à la rigueur suivre la marche des fractionnements par un caractère quelconque, physique ou chimique : indices de réfraction, mesures d'angles des cristaux, densités, etc.

On emploie généralement la détermination des poids atomiques et l'observation spectroscopique.

DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES.

Le principe de la méthode consiste à transformer en oxyde un poids déterminé de sulfate anhydre.

Soient P le poids du sulfate anhydre employé, p le poids correspondant d'oxyde.

On a, en supposant l'élément trivalent,

$$\frac{(SO^4)^3M^2}{M^2O^3} = \frac{P}{p}$$

et, en remplaçant les symboles par leur valeur numérique,

$$\frac{288 + 2M}{48 + 2M} = \frac{P}{p},$$

$$M = \frac{288p - 48P}{2(P - p)}.$$

Voici comment j'opère pour effectuer ces mesures.

La dissolution des nitrates, bien exempte de toute matière n'appartenant pas à la série des terres rares, est additionnée d'acide sulfurique en léger excès. L'opération se fait dans une petite capsule de platine.

La capsule est chauffée doucement sur un fourneau à couronne, pour éliminer d'abord l'eau et l'acide nitrique; on élève ensuite progressivement la température pour éliminer l'excès d'acide sulfurique. Cette opération doit être conduite avec précaution, parce que l'addition d'acide sulfurique détermine, dans la dissolution concentrée des nitrates, un volumineux précipité de sulfates acides. Une élévation trop brusque de température provoquerait des soubresauts et des pertes par projection.

Quand l'eau et l'acide nitrique sont éliminés, le précipité de sulfates se redissout du moins partiellement, si l'acide est en sensible excès, et les sulfates cristallisent dans leur dissolution acide.

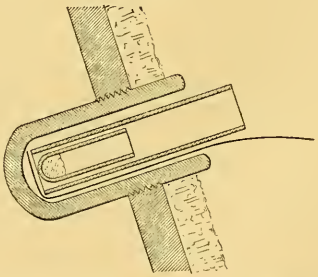
Quand les sulfates sont secs on peut chauffer plus fort en remuant la matière avec une spatule de platine, et lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, le fond de la capsule restant obscur dans un endroit sombre, c'est que l'excès d'acide est complètement éliminé ou qu'il n'en reste que des traces sans que l'on ait eu à redouter une décomposition partielle des sulfates.

Pour être certain d'éliminer les dernières traces d'acide libre, il est prudent de chauffer pendant plusieurs heures dans de petits tubes tarés que l'on introduit dans les moufles d'une étuve à vapeur de soufre.

L'étuve dont j'ai fait usage pour les déterminations journalières se composait d'une bouteille à mercure munie d'une cheminée suivant son axe et portant latéralement trois petits moufles de fer. La bouteille était entourée de plusieurs feuilles de carton d'amiante entre lesquelles se trouvait du coton de même substance pour éviter le refroidissement. La bouteille était chauffée par un grand fourneau à gaz à couronne et le tout était entouré d'un mur de briques.

Le petit tube taré était introduit dans un tube de verre protecteur ouvert à ses deux extrémités. Une feuille étroite de clinquant repliée à un bout permettait de retirer le tube extérieur du moufle en même temps que le petit tube à sulfate et d'introduire aussitôt et rapidement ce dernier dans le dessiccateur sans perdre de matière.

Fig. 1.



Moufle du four à vapeur de soufre.

Dans des expériences plus délicates le four à vapeur de soufre employé était également une bouteille à mercure. La cheminée était normale à l'axe de la bouteille qui était traversé, suivant cet axe, par un tube en fer dans lequel je pouvais faire circuler un courant d'air sec.

Le tube au sortir du moufle était introduit dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Après refroidissement, il était bouché par un bouchon à émeri et pesé,

jusqu'à ce que, entre des pesées faites à plusieurs heures d'intervalle, le poids demeurât constant. Jamais je n'ai observé de variations de poids après dix heures de chauffe.

Un petit creuset de platine préalablement taré recevait le sulfate anhydre dont je déterminais le poids en pesant à nouveau le petit tube bouché à l'émeri qui renfermait la matière. De cette façon, le sulfate ne risquait pas d'absorber d'humidité durant la pesée.

J'ai fait usage pour toutes ces déterminations de la balance personnelle de M. Friedel, excellente balance de Collot à microscope, où le dixième de milligramme pouvait être évalué avec une grande précision.

Le petit creuset de platine était ensuite introduit dans un creuset de platine plus grand et fermé, servant de creuset protecteur. Le double creuset était introduit dans un four Forquignon alimenté d'air par une trompe soufflante.

Le creuset était ainsi porté à une température voisine du blanc. En général, le sulfate était transformé en oxyde au bout de vingt minutes, mais par prudence et pour ne pas avoir, dans plusieurs centaines de mesures que j'ai effectuées, à faire plusieurs pesées consécutives, je chauffais environ quarante minutes.

Le creuset était refroidi dans le dessiccateur à anhydride phosphorique puis pesé : opération qui peut se faire sans inconvénient, les oxydes calcinés à très haute température s'hydratant trop lentement pour que cette cause d'erreur puisse être sensible pendant la durée d'une pesée.

Cette méthode donne la valeur du poids atomique avec approximation inférieure à une unité, même pour les terres qui ont, comme la thorine, un poids atomique élevé.

Spectres d'absorption.

Les terres rares présentent trois sortes de spectres :

1° Des spectres de lignes;

2° Des spectres de phosphorescence ;

3° Des spectres d'absorption.

Pour suivre la marche des fractionnements, je n'ai fait usage que de l'observation des spectres d'absorption. Voici pourquoi : l'observation d'un spectre d'absorption peut se faire très rapidement. Le nombre des bandes d'absorption que présentent les terres rares est limité, et avec un peu d'habitude on arrive à les connaître toutes et à déterminer d'un simple coup d'œil la proportion relative des composants du mélange que l'on observe.

D'autre part, la méthode peut être susceptible d'une grande sensibilité en faisant usage de dispositifs spéciaux, que je décrirai un peu plus loin.

Cette méthode présente un inconvénient grave : toutes les terres rares ne présentent pas de spectre d'absorption. Les seules terres rares absorbantes de la série sont celles dont les dissolutions ou les composés sont colorés; or il existe un grand nombre de terres rares dont les dissolutions sont incolores et qui ne présentent pas de spectres d'absorption. Mais, dans les fractionnements, les terres s'échelonnent dans un ordre déterminé et, en combinant l'observation des spectres d'absorption et les méthodes chimiques, on peut se rendre compte de la nature d'un mélange de terres rares. Ainsi, dans le fractionnement des nitrates doubles des terres et d'ammoniaque, des éléments rares dont les dissolutions précipitent par le sulfate de potasse, le thorium et le cérium ayant été préalablement éliminés, ce qui est facile, on trouvera du lanthane avec le praséodyme ; le praséodyme ne se séparant du néodyme dans cette méthode qu'à la faveur du lanthane qui l'entraîne, si le didyme ne renferme plus de praséodyme, on peut être certain qu'il ne renferme plus de lanthane, du moins en proportions telles qu'on puisse le déceler par voie chimique.

De même les terbines s'accumulent avec le néodyme,

mais on peut les en séparer par des précipitations par le sulfate de potasse. La méthode, il est vrai, présente une limite, mais en poursuivant les fractionnements non plus à l'état de nitrate double ammoniacal, mais à l'état de nitrate double sodique, on pourra séparer la majorité du néodyme par des cristallisations et l'on obtiendra des eaux-mères qui céderont de nouveau des terbines par l'emploi du sulfate potassique; et jamais par l'emploi de cette méthode on ne risquera de retrouver dans le lanthane de la terbine.

Je n'entends pas dire que l'on doive rejeter pour la séparation des terres rares les autres modes d'analyse spectrale, ce qui serait une absurdité; chacun emploie les méthodes qu'il préconise, et Marignac, qui fit des travaux remarquables sur la séparation des terres rares, ne fit guère usage que du spectroscope à absorption et des méthodes chimiques.

Sans doute, lorsqu'il s'agit de recherches extrêmement délicates comme les recherches auxquelles M. Lecoq de Boisbaudran, M. Crookes ou M. Demarçay se sont livrés, l'emploi des spectres de lignes et de phosphorescence est indispensable, et pour des déterminations précises de poids atomiques, où il faut s'entourer de toutes les garanties de pureté, on ne saurait trop tenir compte des observations spectrales; mais, outre que les spectres de phosphorescence sont mal connus et ne paraissent devoir leur existence qu'à des traces indéterminables d'impureté, on ne saurait trop insister sur ce fait que les spectres de lignes ne sont pas un caractère également sensible des éléments; ainsi le spectre d'étincelle provenant de la dissolution des chlorures ne laisse voir comme les spectres d'absorption que certains éléments : le scandium, l'ytterbium, le lanthane, le gadolinium et l'yttrium. Pour mettre en évidence les autres terres, il faut employer les spectres de dissociation tels que les obtient M. Demarçay, et alors la multipli-

cité des lignes que l'on observe est une source d'erreur dont l'histoire des terres rares présente des exemples. Il me suffira de rappeler que M. Clève, secondé par M. Thalèn, avait annoncé l'existence d'une terre intermédiaire entre le lanthane et le didyme, par suite d'une erreur dans la détermination de raies du lanthane.

C'est pour ces différentes raisons que, dans le présent Travail, qui ne traite que de la séparation des terres rares et non de leur purification extrême ou de la détermination rigoureuse de leurs poids atomiques, je m'en suis tenu aux méthodes de Marignac.

Pour suivre les progrès du fractionnement, ou pour constater dans une substance la présence ou l'absence d'une terre absorbante, on fait un usage constant du spectroscope à main.

On peut examiner ainsi, très superficiellement d'ailleurs, une substance soit dissoute, soit solide, soit par transmission, soit par réflexion. En général les spectres des dissolutions aqueuses sont identiques. Il n'en est pas toujours de même des dissolutions dans les dissolvants autres que l'eau. Les substances solides présentent entre elles des différences notables dans l'absorption pour une même base absorbante; mais elles présentent un air de parenté suffisant pour qu'on puisse les reconnaître immédiatement.

Pour des mesures comparatives où l'emploi d'un micromètre et d'une source de lumière intense sont nécessaires, j'ai employé le dispositif suivant :

La source de lumière est un arc électrique enfermé dans une lanterne à projection. Un dispositif convergent permet de concentrer la lumière sur la fente du spectroscope. Entre les lentilles et le spectroscope, on place la dissolution à étudier.

Cette méthode ne donne de bons résultats que si l'on examine les substances et sous la même épaisseur et avec

des dissolutions de même concentration; ce qui exige l'emploi d'une quantité notable de matière.

Si l'on veut affirmer l'absence d'une terre absorbante, dans une dissolution, il faut en outre examiner la substance sur une grande épaisseur.

Or l'absorption n'est pas proportionnelle à l'épaisseur, mais varie avec elle suivant une fonction exponentielle, ce qui diminue la sensibilité de la méthode. L'examen des substances solides par réflexion permet, jusqu'à un certain point, d'obvier à ces inconvénients.

Les substances solides qui m'ont donné les meilleurs résultats sont les oxychlorures qui donnent des bandes nettes pouvant être aisément repérées. On peut opérer sur quelques milligrammes de substance que l'on examine sur le filtre même où on les a recueillis. La préparation de ces oxychlorures est des plus simples. La dissolution des chlorures est chauffée dans un creuset de platine avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

On chauffe pour éliminer le sel ammoniac. En chauffant les chlorures anhydres à l'air, ils perdent du chlore et fixent son équivalent d'oxygène. En reprenant par l'eau la dissolution on obtient des paillettes insolubles d'oxychlorures. Si l'on élevait trop la température, on obtiendrait des oxydes.

On obvie à cet inconvénient en ajoutant au mélange primitif un mélange de chlorures de potassium et sodium qui constitue un fondant aisément fusible au chalumeau. Les oxychlorures ainsi obtenus sont cristallins et exempts d'oxydes.

J'ai fait aussi usage du verre de nitrates fondus qui représente la dissolution des nitrates à son maximum de concentration. La dissolution des nitrates est concentrée et chauffée dans une petite capsule de platine jusqu'à formation de sous-nitrate. Par refroidissement la substance se prend en un verre transparent qu'il faut examiner rapi-

dement, si l'on veut éviter que les nitrates normaux qui accompagnent le sous-sel n'entrent en déliquescence.

Pour examiner ces substances solides, j'y concentre la lumière de l'arc. Entre la substance vivement éclairée et le spectroscope, j'interpose une lentille qui donne sur la fente une image du point lumineux. Ce mode opératoire donne d'excellents résultats et permet d'observer des bandes sur des substances dont les dissolutions ne présentaient pas d'absorption.

CHAPITRE IV.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE FRACTIONNEMENT DES TERRES CÉRIQUES.

PURIFICATION DU THORIUM.

J'ai purifié le thorium en le transformant en acétylacétonate, que j'ai fait cristalliser dans le chloroforme, et je l'ai sublimé ensuite dans le vide. J'ai identifié mon thorium avec du thorium pur, que j'ai préparé par la méthode classique de Nilson.

Je rappelle que cette méthode consiste à transformer la thorine en sulfate anhydre. Le sulfate anhydre se dissout sans trop de difficultés dans l'eau glacée. En laissant la température remonter au voisinage de 25°C., il se forme une abondante cristallisation de sulfate à 9 molécules d'eau, très peu soluble dans l'eau. En déshydratant ces sulfates, en les dissolvant de nouveau, on obtient une nouvelle cristallisation; après quelques tours de cristallisations, on obtient du thorium dans lequel on ne peut plus déceler trace d'impuretés et dont le poids atomique demeure constant.

Pour déterminer ce poids atomique, Nilson recommande de calciner le sel à 8 molécules, qui se forme quand on laisse cristalliser spontanément le sulfate de thorium,

après l'avoir dissous dans une quantité suffisante d'eau, pour éviter la précipitation du sulfate à 9 molécules d'H^2O.

J'ai obtenu ainsi de moins bons résultats que par la calcination des sulfates anhydres. En effet :

1° On obtient des poids atomiques plus faibles par la calcination des sulfates hydratés que par la calcination des sulfates anhydres ;

2° On obtient des nombres plus faibles encore par la détermination de l'eau de cristallisation.

Ce dernier résultat n'a rien qui doive surprendre et il est la conséquence directe du premier, l'erreur relative dans la détermination de l'eau étant nécessairement plus grande que l'erreur sur la détermination simultanée de l'eau et de l'anhydride sulfurique, le poids atomique (233) du thorium étant très élevé.

Quant au premier résultat, il ne peut être interprété qu'en admettant que le sulfate à 8 molécules d'eau est constamment souillé d'une certaine proportion du sel à 9 molécules. Cette proportion est très faible, il est vrai, mais trop grande pour une détermination de poids atomique. Ce dernier sel se fait d'ailleurs si aisément, qu'il vaut mieux éviter, dans une recherche aussi délicate que la détermination d'un poids atomique, de faire usage d'une pareille méthode.

D'ailleurs, la calcination du sulfate anhydre donne des résultats très satisfaisants, ainsi que les déterminations suivantes permettront d'en juger :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique [1].
1° Cristaux...	1,0925	0,6815	233,30
2° Cristaux...	0,5926	0,3699	233,75
3° Cristaux...	1,0230	0,6384	233,58

[1] J'ai supposé dans les calculs le thorium quadrivalent.

Ces nombres sont très suffisamment concordants.

Il suffira, pour montrer l'ordre de grandeur des variations que j'ai observées dans la détermination du poids atomique du thorium et par le dosage de l'eau, et par la transformation du sulfate hydraté en oxyde, de citer un exemple :

3° *Cristaux.*

Sulfate hydraté	1,3843	
» anhydre.....	1,0293	
H^2O	25,64	pour 100
Poids atomique (déduit du dosage de l'H^2O)..	231,15	
Sulfate hydraté.....	1,0579	
Oxyde.....	0,4921	
Poids atomique	232,40	

SÉPARATION DU LANTHANE.

Dans mes premières recherches sur les sables monazités, après avoir séparé des terres brutes la majorité des bases yttriques par le sulfate de potasse et le cérium, par une fusion prolongée à 360°C. des nitrates mixtes avec huit fois leur poids de nitrates de potassium et de sodium, j'ai tenté d'obtenir du lanthane exempt de didyme, par une fusion prolongée à 460°, ainsi que MM. Schützenberger et O. Boudouard l'ont indiqué.

Après avoir maintenu pendant plusieurs jours le bain de nitrates à cette température et avoir précipité, de cette façon, non seulement le didyme, mais encore la plus grande partie du lanthane, la masse fut reprise par l'eau.

La dissolution filtrée ne présentait plus, au spectroscope à main, les bandes du didyme. Mais ce caractère était insuffisant pour affirmer la pureté du lanthane, la dissolution étant relativement étendue.

Le lanthane fut précipité de sa dissolution par l'ammoniaque. Le précipité fut dissous dans l'acide nitrique et concentré à saturation.

Cette dissolution, examinée au spectroscope, sous une épaisseur de 10^{cm}, présentait un affaiblissement très sensible dans l'orangé.

J'ai répété la fusion et la même série d'opérations à trois reprises différentes, éliminant chaque fois des quantités considérables de lanthane, et toujours le spectroscope me révéla la présence du didyme, quoique à l'état de traces.

Ainsi cette méthode très pratique pour obtenir rapidement du lanthane contenant seulement des traces de didyme, ou très expéditive pour caractériser chimiquement la présence du lanthane dans un mélange de terres rares, ne permet pas de l'obtenir rigoureusement pur.

La cristallisation des nitrates doubles d'ammoniaque et des terres (méthode Auer de Welsbach) donne des résultats préférables. Il est toutefois très difficile d'éliminer complètement les dernières traces de praséodyme.

J'ai obtenu également du lanthane déjà très pur en fractionnant des éthylsulfates riches en praséodyme, le didyme s'accumulant dans les têtes du fractionnement et le lanthane dans les queues.

Enfin j'ai obtenu également du lanthane en fractionnant les oxalates de lanthane-praséodyme dans l'acide nitrique.

Cette méthode étant une des méthodes générales de fractionnement des terres rares, il ne sera pas superflu de décrire mon mode opératoire qui, du reste, diffère peu des procédés indiqués déjà par plusieurs auteurs.

Les oxalates sont mis en suspension dans l'eau bouillante. On agite continuellement, pour éviter les soubresauts, et l'on ajoute lentement de l'acide nitrique, jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement limpide. On refroidit ensuite rapidement la dissolution, par un courant d'eau froide, en agitant constamment. Il se produit alors une cristallisation troublée.

Le lanthane s'accumule dans les eaux-mères. Ce mode opératoire est très expéditif.

SÉPARATION DU PRASÉODYME.

J'ai observé que les terres yttriques se fractionnent bien par la cristallisation des éthylsulfates.

Il était intéressant de rechercher si des mélanges didymiques se prêteraient également bien au fractionnement.

Le praséodyme sur lequel j'ai effectué ces recherches provenait d'un fractionnement par la méthode d'Auer de Welsbach. Il renfermait encore une forte proportion de lanthane et présentait, outre le spectre du praséodyme très intense, trois bandes du néodyme :

λ.....	581–578	assez forte
λ.....	522	faible
λ.....	512	très faible

Dès le début des fractionnements, je remarquai que le néodyme s'accumulait dans les cristaux de tête et le lanthane dans les queues.

Après une vingtaine de séries de fractionnements, j'ai pu éliminer de cette matière une forte proportion de lanthane.

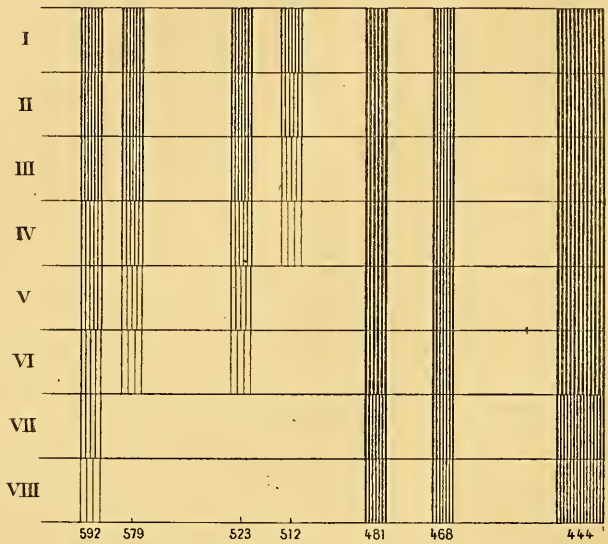
Les fractions intermédiaires, examinées sous la même épaisseur et sous forme d'éthylsulfates en dissolution saturée, ont donné les résultats suivants :

Micromètre.	λ moyen.	I.	II.	III.	IV	V.	VI.	VII.	VIII.
47-51	592	assez forte	assez forte	assez forte	faible	faible	très faible	?	?
53-56	579	forte	assez forte	faible	très faible	?	?	"	"
79-80	523	forte	assez forte	faible	très faible	?	?	"	"
84-85	512	faible	assez faible	très faible	?	"	"	"	"
103	481	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	assez forte
112	468	forte	forte	forte	forte	forte	forte	assez forte	faible
130-140 ...	444	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	assez forte

Il ressort de ces mesures qu'un mélange riche en praséodyme se fractionne bien à l'état d'éthylsulfate.

Cette méthode est intéressante parce qu'elle fractionne, en sens inverse de la cristallisation, des nitrates doubles des terres et d'ammoniaque. Elle pourra donc être combinée avec la précédente et donner ainsi des résultats plus rapides.

Fig. 2.



Variations spectrales de l'éthylsulfate de praséodyme-lanthane.

Les éthylsulfates de ces terres cristallisent magnifiquement. Ils sont beaucoup moins solubles et plus aisément cristallisables que les nitrates doubles qui cristallisent de plus en plus difficilement, à mesure que la proportion de lanthane diminue.

En effectuant, sur les fractions qui ne renferment plus de néodyme, des cristallisations d'oxalates dans l'acide nitrique, j'ai obtenu des fractions très riches en praséodyme.

SÉPARATION DU NÉODYME.

Mon néodyme provenait des eaux-mères incristallisables du fractionnement des nitrates doubles de terres et d'ammoniaque. Comme il renfermait des terbines et des terres yttriques, je l'ai soumis au fractionnement par le sulfate potassique.

Les dernières eaux-mères qui renfermaient peu de didyme ont été précipitées par la soude. J'ai obtenu ainsi un abondant précipité qui, après lavage, a été dissous dans l'acide formique, excellent réactif des terbines dont cette matière était une abondante source.

Je n'ai pas effectué ces fractionnements en saturant la liqueur avec le sulfate de potasse, mais en ajoutant à la dissolution une proportion de sulfate potassique telle que la moitié environ de la substance dissoute puisse se précipiter, car mon but était surtout de rechercher comment les composants du didyme se fractionnent par cette méthode, le didyme exempt de terbines et d'yttria étant complètement insoluble dans la dissolution saturée de sulfate de potasse.

Les fractions qui donnent un beau spectre de néodyme et qui ne présentent que très faiblement les bandes les plus intenses du praséodyme ont été transformées en éthylsulfates.

Comme j'ai remarqué que, dans les fractionnements de sels isomorphes, l'entraînement joue un rôle capital, j'ai pensé que l'addition d'une terre facile à éliminer comme le cérium me permettrait d'opérer sur une plus grande quantité de matière.

Pour cette raison j'ai additionné mon néodyme d'une forte proportion de cérium.

Après une dizaine de séries de fractionnements, la majorité du cérium s'est accumulée dans les eaux-mères avec les terres yttriques.

Les fractions intermédiaires ont donné à l'examen spectroscopique les résultats suivants :

Micromètre.	λ moyen.	Elément.	Fractions. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
25.....	679	néodyme	faible	faible	faible	assez faible	douteuse	douteuse
53-57.....	579	néodyme	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	forte
73,5.....	532	néodyme	assez forte	faible	assez faible	très faible	"	"
78-80.....	522	néodyme	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	forte
84.....	512	néodyme	faible	faible	assez faible	assez faible	assez faible	très faible
86.....	509	néodyme	assez faible	assez faible	très faible	très forte	très faible	douteuse
103.....	481	praséodyme	douteuse	douteuse	"	"	"	"
108.....	474	?	assez forte	faible	faible	faible	assez faible	très faible
112.....	468	praséodyme (1)	assez forte	assez forte	faible	faible	assez faible	très faible
117-120....	460	?	assez faible	assez faible	assez faible	assez faible	très faible	douteuse
135.....	444	praséodyme	assez faible	assez faible	assez faible	douteuse	douteuse	"
152.....	428	néodyme	très forte	forte	assez forte	faible	douteuse	"

(1) M. Shöttlander a montré que cette bande diffuse se superposait à une bande fine appartenant au néodyme.

La bande 53-57 de ces spectres est un triplet, la bande 78-80 un doublet.

On voit que, dans ce fractionnement, le praséodyme s'est accumulé dans les têtes contrairement à mon attente et à ce que j'étais en droit de supposer d'après mes fractionnements de praséodyme.

Quoique ce résultat soit négatif, il m'a paru intéressant de l'indiquer parce qu'il montre que la marche des fractionnements des éthylsulfates de didyme dépend essentiellement de la composition des mélanges.

SÉPARATION DU NÉODYME ET DES TERBINES.

Négligeant systématiquement le groupe si important des terbines, on lit dans la plupart des Ouvrages que, en traitant la dissolution des terres mixtes par le sulfate de potasse à saturation, on les sépare en deux groupes : les terres cériques et les terres yttriques.

C'est là une grave erreur que dans ce domaine les travaux de Marignac auraient dû dissiper depuis longtemps.

Le précipité de sulfates doubles dans la dissolution saturée de sulfate de potasse retient des terbines même en dissolution étendue par rapport aux terres dissoutes.

Et ces terres sont une des impuretés qui souillent constamment le néodyme.

Quand les eaux-mères des nitrates doubles d'ammoniaque et de didyme se refusent à cristalliser même en liqueur acide, on transforme ces sels en nitrates doubles de soude et de didyme, ainsi que l'indique Auer de Welsbach.

Dans ces eaux-mères presque incristallisables de ce fractionnement, se sont accumulées les terbines.

Pour séparer ces dernières, je précipite la dissolution par la soude pour éliminer les nitrates alcalins. Lorsque le précipité est bien lavé, je le dissous dans l'acide formique.

Lorsqu'on porte la dissolution à l'ébullition, la liqueur qui était en général sursaturée se trouble et dépose un abondant précipité de formiates que l'on sépare. La liqueur renferme encore beaucoup de néodyme, mais si le mélange primitif renfermait encore du praséodyme, la presque totalité de cette substance est précipitée.

A cet égard l'acide formique se comporte comme le sulfate de potasse, le néodyme, plus voisin des terres yttriques que le praséodyme, s'accumule dans les eaux-mères.

Par de nouvelles concentrations on obtient des précipités de moins en moins roses et l'on a finalement une dissolution sirupeuse que l'on rejette de ces fractionnements, quoiqu'elle renferme encore beaucoup de terbines, parce qu'elle contient toujours une notable proportion d'yttria provenant de l'imperfection des premiers traitements, qui modifie du tout au tout la solubilité des formiates terbiques.

Les précipités de formiates riches en terbines sont calcinés et transformés en sulfates. Je dissous ces sulfates dans une grande quantité d'eau que je sature ensuite de sulfate de potasse finement pulvérisé; par agitation il se forme un abondant précipité de sulfates doubles et la liqueur se décolore. Je la laisse au contact du sulfate potassique jusqu'à ce qu'elle ne présente plus les bandes du didyme au spectroscope à main.

Le précipité est alors séparé de la liqueur. Le volume de la dissolution étant connu, j'y ajoute à l'ébullition de la potasse qui donne un précipité toujours très faible par rapport au volume de liquide employé. Ce précipité est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne bleuissent plus le tournesol. Par ébullition avec l'acide oxalique, les hydrates sont ensuite transformés en oxalates. Ces oxalates sont blancs.

Par calcination ils donnent des oxydes dont la coloration est plus ou moins foncée suivant la provenance et la nature

du minéral d'où ces terres ont été extraites. Ces terres appartiennent au groupe des terbines.

En pesant les oxydes on détermine la quantité d'oxydes contenus dans 100^{cc} de dissolution de sulfate potassique et que je désignerai sous le nom de *solubilité* à défaut d'une expression plus appropriée.

Le précipité de sulfates doubles est traité par la potasse à l'ébullition, comme le recommande Marignac. Les hydrates sont ensuite transformés en oxalates. Ces derniers sont calcinés et les oxydes transformés en sulfates sont traités comme précédemment.

Pour n'obtenir plus de précipité dosable il faut répéter ces opérations six ou sept fois et encore le didyme n'est pas complètement séparé des terbines.

Voici quelques résultats obtenus avec le néodyme de la cérite :

	Numéros d'ordre des précipitations.	Solubilités.
1° Formiates	1	0,3865
	2	0,3664
	3	0,2560
	4	0,1128
	5	Indosable
	6	Indosable.
2° Formiates	1	2,574
	2	0,7470
	3	0,2856
	4	0,1688
	5	0,0756
	6	Indosable
	7	Indosable.

Le néodyme ainsi obtenu et paraissant exempt de terbines a été de nouveau fractionné à l'état de nitrate double sodique et j'ai retrouvé encore des terbines dans les dernières eaux-mères.

CHAPITRE V.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE FRACTIONNEMENT DES TERRES YTTRIQUES.

FRACTIONNEMENT DES ACÉTYLACÉTONATES YTTRIQUES DES SABLES MONAZITÉS.

A l'époque où j'entrepris ces expériences, je me proposais de rechercher s'il était légitime d'admettre, dans les terres yttriques des sables monazités, l'existence d'une terre nouvelle dont le poids atomique serait approximativement égal à 100.

Les oxydes provenant des traitements des sables monazités, décrits précédemment, ont été dissous dans l'acide chlorhydrique. Les chlorures ont été traités à l'ébullition par l'hyposulfite de soude, l'élément hypothétique devant être contenu dans la portion de ces terres qui précipite par ce réactif, encore que M. Crookes [1] ait démontré que ce réactif est un agent de fractionnement très grossier et qu'il précipite partiellement l'yttrium.

MM. Schützenberger et Boudouard avaient fractionné des sulfates par cristallisation et des nitrates par pyrogénation. Il importait d'employer une méthode totalement différente et de voir si l'on obtiendrait des résultats analogues ou différents de ceux que ces auteurs avaient obtenus.

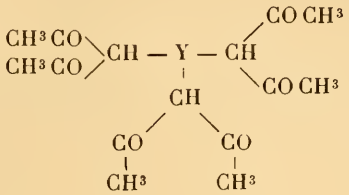
Ayant constaté que les acétylacétonates des terres rares sont solubles dans la plupart des dissolvants organiques et se prêtent aisément aux fractionnements, il a semblé intéressant d'appliquer à ce cas une méthode paraissant aussi avantageuse.

Les acétylacétonates furent préparés de la façon suivante :

---

[1] *Chem. News*, t. LXXIV, n° 1931, p. 259; 27 novembre 1896.

Les nitrates en solution aqueuse très diluée (5^{gr} par litre) furent précipités par l'ammoniaque. Le précipité fut lavé par décantation. L'acétylacétone $CH^3CO\,CH^2CO\,CH^3$ fut ajoutée en quantité théorique. Les hydrates gélatineux se transformèrent en acétylacétonates cristallins du type



Les cristaux furent filtrés, séchés à l'air et fractionnés dans des dissolvants appropriés.

Les dérivés métalliques furent fractionnés dans l'alcool d'abord, dans le benzène ensuite. On changea à dessein de dissolvant dans l'espérance de reculer les limites des séparations.

Ces deux réactifs dissolvent abondamment les acétylacétonates yttriques à chaud et les abandonnent en aiguilles par le refroidissement.

Dans l'alcool, les corps de faible poids atomique se concentrent dans les premiers cristaux; au bout de six tours de fractionnement de ces têtes, les eaux-mères et les cristaux ont sensiblement le même poids atomique 95 environ. Les portions intermédiaires se scindent en des termes dont la valeur numérique se resserre de plus en plus et la majeure partie de la matière était comprise entre les limites 98 et 102.

Voici les résultats que les différentes fractions ont donnés à l'analyse et le détail des fractionnements :

Première cristallisation. — Les cristaux et les eaux-mères furent soumis séparément à la cristallisation.

Deuxième cristallisation. — Les cristaux de la pre-

mière cristallisation donnèrent des premiers cristaux qui furent redissous, des cristaux de deuxième jet (*a*) et des eaux-mères (*b*) qui furent analysées.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).....	0,5741	0,2933	101,3
(*b*).....	0,5552	0,2897	106,9

Les eaux-mères de la première cristallisation donnèrent des premiers cristaux qui furent redissous et des eaux-mères (*c*) qui furent analysées.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*c*).....	0,5282	0,2734	104,7

Troisième cristallisation. — Les premiers cristaux de la deuxième cristallisation donnèrent des premiers cristaux qui furent redissous, des seconds cristaux qui furent également redissous, des troisièmes cristaux (*a*) et des eaux-mères (*b*) qui furent analysés.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).....	0,4529	0,2294	99,2
(*b*).....	0,3246	0,1675	103,9

Les premiers cristaux du fractionnement parallèle effectué sur les eaux-mères de la première cristallisation donnent : 1° des cristaux qui furent redissous ; 2° des eaux-mères (*c*) qui furent analysées.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*c*).....	0,4531	0,2344	104,6

Quatrième cristallisation. — Les premiers cristaux de la précédente cristallisation donnèrent : 1° des cristaux

qui furent redissous; 2° des cristaux (*a*); 3° des cristaux (*b*); 4° une eau-mère (*c*), qui furent analysés.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*)	0,3856	0,1929	96,1
(*b*)	0,4170	0,2094	97,0
(*c*).....	0,1015	0,0524	104,0

Les deuxièmes cristaux de la précédente cristallisation donnèrent des cristaux (*d*) et une eau-mère (*e*) qui furent analysés.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*d*)	0,5533	0,2786	97,7
(*e*)	0,4188	0,2143	101,9

Le fractionnement parallèle donna des cristaux (*f*) et une eau-mère (*g*).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*f*).....	0,5985	0,3023	98,5
(*g*)	0,5399	0,2759	101,4

Cinquième cristallisation. — Les premiers cristaux de la cristallisation précédente donnèrent des cristaux qui furent redissous et une eau-mère (*a*) qui fut analysée.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).....	0,5799	0,2898	95,9

Sixième cristallisation. — Les premiers cristaux de la cristallisation précédente donnèrent des cristaux (*a*) et une eau-mère (*b*).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).....	0,4201	0,2095	95,3
(*b*)	0,4651	0,2329	95,7

La concordance de ces trois derniers résultats prouve

que le fractionnement des acétylacétonates yttriques offre, par cristallisation dans l'alcool, une limite de termes indédoublables par cette méthode, égale à 95,5.

Ce nombre diffère du poids atomique de l'yttrium 89,5 de six unités. Ces résultats confirmaient donc les résultats de MM. Schützenberger et Boudouard. Réunissant les portions de poids atomiques voisins, de nouvelles séries de fractionnements furent effectuées dans le benzène.

1° *Fractions dont le poids atomique oscillait entre les limites* (95-97).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).....	0,2597	0,1294	95,1
(*b*).....	0,3843	0,1925	96,4
(*c*).....	0,3429	0,1720	96,8
(*d*).....	0,2877	0,1444	96,9
(*e*).....	0,6006	0,3022	97,5

2° *Fractions dont le poids atomique oscillait entre les limites* (98-102).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).....	0,5800	0,2920	97,7
(*b*).....	0,6078	0,3076	98,9
(*c*).....	0,3940	0,2008	100,7
(*d*).....	0,3552	0,1862	108,5

3° *Fractions dont le poids atomique oscillait entre les limites* (103-105).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).....	0,1490	0,0749	97,2
(*b*).....	0,3473	0,1776	101,6
(*c*).....	0,4957	0,2553	103,4
(*d*).....	0,4613	0,2407	106,9
(*e*).....	0,2401	0,1257	107,8

Il résulte de ces nombres que le fractionnement dans le

benzène conduit aux mêmes limites que le fractionnement dans l'alcool.

Les résultats de MM. Schützenberger et O. Boudouard étaient donc ainsi doublement confirmés par ce travail [1].

TERRES YTTRIQUES DE L'ÆSCHYNITE.

PYROGÉNATION DES NITRATES.

La dissolution des sulfates doubles d'yttria et de potasse, obtenue à la suite des traitements décrits p. 26 a été précipitée par l'ammoniaque.

Les hydrates ont été lavés puis redissous dans l'acide nitrique et les précipitations ont été renouvelées jusqu'à ce que toute trace d'acide sulfurique et de potasse fût éliminée. Ces précautions sont indispensables lorsqu'on se propose de soumettre les nitrates à une décomposition partielle sous l'influence de la chaleur.

La dissolution des nitrates renfermant environ 300^{gr} d'oxydes a été évaporée à siccité et les nitrates fractionnés par pyrogénation.

Par une première fusion à 280°, j'ai obtenu une matière insoluble dans l'eau bouillante. Cette matière, redissoute dans le moins possible d'acide nitrique, n'a pas précipité par l'eau oxygénée, ce qui excluait la présence du thorium et a donné, par addition d'ammoniaque, un précipité rigoureusement blanc, ce qui excluait la présence du cérium.

Par refroidissement, la liqueur séparée du premier précipité a donné un second précipité qui fut également séparé par filtration. Enfin la dissolution claire soumise à la cristallisation abandonna des cristaux roses. Ces trois portions furent analysées.

---

[1] URBAIN et E. BUDISCHOVSKY, *Comptes rendus*, 22 mars 1897.

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Premier précipité	2,4717	1,3505	120,5
Deuxième précipité	2,2894	1,2482	119,8
Cristaux roses	1,8054	1,0069	127,1

Ce premier résultat prouve qu'avec les terres yttriques de l'æschynite on obtient de meilleurs résultats par la cristallisation des sous-nitrates que par une décomposition ignée de la matière telle qu'une fraction demeure indissoute lors de la reprise par l'eau après refroidissement.

Les eaux-mères évaporées à sec et soumises à une fusion vers 300° ont donné un précipité insoluble dans l'eau bouillante, un précipité insoluble dans l'eau froide, un précipité par addition d'alcool à la dissolution.

Ces trois portions ont fourni les résultats suivants à l'analyse :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Premier précipité	0,6215	0,3350	116,3
Deuxième précipité	1,4468	0,7714	113,0
Troisième précipité	1,7830	0,9537	114,0

L'addition d'alcool ayant l'avantage de donner un précipité qui se filtre plus aisément que la dissolution aqueuse, j'ai opéré ensuite de la façon suivante :

Les eaux-mères furent évaporées à sec; la masse maintenue en fusion à la température de 300° a donné, par refroidissement, une masse vitreuse qui, après pulvérisation, a été traitée par l'alcool bouillant.

La portion insoluble dans l'alcool a été traitée par l'eau bouillante. J'ai obtenu à l'analyse :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Précipité insoluble dans l'alcool et dans l'eau	1,5533	0,8262	112,3
Précipité insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau	2,2090	1,1246	100,4

La dissolution de ces différentes portions, examinée au spectroscope, présentait un spectre analogue composé des bandes d'absorption suivantes :

Longueurs d'onde.	Qualités des bandes.
654-640	Assez forte.
540-543	Faible.
537-535	Faible.
522-524	Très forte. Estompée à droite.
491-484	Forte. Estompée à gauche.
454-448	Assez forte.

Les eaux-mères présentaient un spectre analogue quoique moins intense. Elles offraient, en outre, le spectre caractéristique du néodyme.

Ces premiers fractionnements avaient pour but d'éliminer de la matière initiale la plus grande partie de l'ytterbium et de l'erbium que renfermait la matière.

Les eaux-mères riches en yttria et en terbines, pauvres d'ytterbium et d'erbium, ont été débarrassées de l'alcool, reprises par l'eau et additionnées d'une dissolution saturée chaude de sulfate de potasse.

La dissolution a ensuite été concentrée fortement. J'ai obtenu ainsi un abondant précipité riche en terbines. Sur cette matière, j'ai effectué une série de fractionnements par le sulfate de potasse.

J'ai effectué sur les eaux-mères de cette précipitation un grand nombre d'expériences ; j'ai expérimenté le fractionnement de divers sels organiques, acétates, butyrates, chloracétates, etc., qui m'ont pris beaucoup de temps sans grand profit.

Enfin, cette matière a été transformée en éthylsulfates, expériences que je décrirai ultérieurement (p. 66).

Les terres obtenues précédemment par le fractionnement des azotates fondus ont été de nouveau converties en azotates et soumises à de nouvelles décompositions fraction-

nées par la chaleur à des températures voisines de 300°.

Chaque fois, la matière fondue après refroidissement était pulvérisée et reprise par l'alcool.

a. Fraction de poids atomique 120,5.

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	1,3939	0,7965	135,9
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau.....	0,8400	0,4462	111,9
Portions solubles dans l'alcool ..	1,6724	0,8917	113,0

b. Fraction de poids atomique 119,8.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	0,9826	0,5639	137,6
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau.....	1,4344	0,7646	113,0
Portions solubles dans l'alcool ..	1,4024	0,7533	115,3

c. Fraction de poids atomique 127.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	0,8094	0,4637	136,9
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau	0,9385	0,5093	118,3
Portions solubles dans l'alcool ..	1,2106	0,6554	117,6

d. Fraction de poids atomique 114,5.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	0,8525	0,4828	132,9
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau.....	0,9630	0,5091	110,5
Portions solubles dans l'alcool ..	1,1387	0,5977	109,5

e. Fraction de poids atomique 113.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	1,8658	1,0457	129,0
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau.....	0,8169	0,4249	106,0
Portions solubles dans l'alcool ..	1,1097	0,5813	108,1

Ces différentes fusions ne m'ont donné que très peu de terres dont le poids atomique fût voisin de 130, et je devais désespérer d'aller bien loin par l'emploi de cette méthode.

D'ailleurs, la coloration des oxydes prouvait que la matière renfermait une forte proportion de terbines, et ces substances gênent la séparation des terres yttriques par cette méthode.

Ces diverses fractions furent transformées en éthylsulfates dont le fractionnement a donné les résultats décrits p. 64.

FRACTIONNEMENT DES ÉTHYLSULFATES.

J'ai étudié, au point de vue de la façon dont ils se comportent au fractionnement, un grand nombre de sels de la famille de l'yttria.

Des sels que j'ai étudiés, ce sont les éthylsulfates qui m'ont donné les meilleurs résultats.

Ces dérivés, qui cristallisent en magnifiques prismes hexagonaux, ont été décrits par M. Alen et déterminés par M. Topsoë.

Ils se préparent aisément par double décomposition entre les sulfates yttriques et l'éthylsulfate de baryum.

Il importe que les sulfates soient rigoureusement exempts d'acide libre, car, en liqueur acide, les éthylsulfates se saponifient partiellement, surtout quand on les chauffe.

Ils se comportent de la manière suivante au fractionnement :

Les cristaux qui se déposent en premier ont une teinte indécise qui tire sur le rose orangé ; le spectre d'absorption de leur dissolution est faible.

Si la substance renferme du didyme, cette substance s'y accumule à tel point qu'on ne peut plus l'apercevoir dans

les autres portions du fractionnement, quoique l'éthylsulfate de didyme, exempt de terres yttriques, soit très soluble.

Des terres du groupe erbique, l'X de Soret apparaît dans les têtes de cristallisation avec un spectre sensiblement plus intense que celui du nouvel erbium.

J'ai fractionné parallèlement des terres yttriques provenant de l'æschynite et des sables monazités. Après deux cristallisations seulement des cristaux de tête, j'ai obtenu les résultats suivants :

1° *Terres yttriques de l'Æschynite.*

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Éléments.	1ers cristaux.	2es cristaux.
32.....	654	erbium	faible	assez forte
34.....	640	holmium	»	»
54-56.....	582-572	didyme	faible et diffuse	»
67.....	543	?	»	faible
69.....	530	erbium	»	»
72.....	536	holmium	faible	forte
78.....	523	erbium	»	assez forte estompée à droite
79.....	520	didyme	très faible	faible
100.....	485	erbium-X	faible	forte
108.....	474	dysprosium	très faible	faible
125-130...	453-450	dyspr.-erbium	faible	très forte

2° *Terres yttriques des sables monazités.*

Après deux cristallisations dans l'eau, les cristaux de tête qui présentaient un spectre de didyme assez intense ont été dissous dans l'alcool.

Les premiers cristaux qui se sont déposés, riches en didyme, ont été dissous dans l'eau et précipités par l'acide oxalique.

Les oxalates calcinés ont été dissous dans l'acide ni-

trique et la dissolution sirupeuse des nitrates, exempte d'acide libre, a été traitée par une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse. Je décrirai plus loin les expériences relatives à ce précipité.

La dissolution alcoolique présentait encore très faiblement le spectre du didyme.

Le spectre de cette dissolution était le suivant :

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Éléments.	Eaux-mères.	Cristaux.
31.....	654	erbium	faible	assez forte
34.....	640	holmium	»	»
54-56.....	582-572	didyme	très faible	estompée
66.....	546	?	»	faible
69.....	540	erbium	»	»
72.....	536	holmium	faible	forte
78.....	523	erbium	assez forte	assez forte
79.....	520	didyme	faible	faible
99.....	484	erbium	douteuse	forte
101.....	483	holmium	»	faible
108.....	474	Dysprosium	douteuse	»
124-129.....	453-450	Dyspr.-erbium	faible	forte

Ce Tableau montre que le fractionnement des éthylsulfates yttriques des sables monazités se comporte comme celui de l'æschynite.

Il montre en outre que le fractionnement dans l'alcool donne pour le didyme les mêmes résultats que le fractionnement dans l'eau.

Quelques déterminations de poids atomiques faites dans le cours de ces fractionnements donneront une idée de l'efficacité de la méthode.

La majorité du didyme et des terbines ayant été éliminée par le sulfate potassique, j'ai obtenu :

1° *Yttria de l'æschynite* (1).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1.....	1,7542	0,8795	97,7
2.....	0,6321	0,3428	118,2
3.....	1,8698	1,0410	126,7
4.....	1,1980	0,6938	141,1
5.....	0,7299	0,4334	151,3

2° *Yttria des sables monazités.*

Les têtes de cristallisation fractionnées dans l'alcool ont donné les résultats suivants :

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1.....	1,3673	0,6916	98,7
2..... (Matière renfermant encore un peu de didyme).	0,6704	0,3509	107,8
3.....	0,5293	0,2679	98,9
4.....	0,7933	0,4030	99,9

Ces résultats montrent que si l'on fait abstraction du didyme et des terres du groupe terbique éliminés partiellement par le sulfate de potasse, les cristaux ont un poids atomique plus faible que les eaux-mères, et que la limite inférieure du fractionnement est voisine de 99.

Ainsi je retrouvais des résultats analogues à ceux que m'avaient fournis les acétylacétonates et ces mesures pouvaient être considérées comme une confirmation des recherches de MM. Schützenberger et O. Boudouard.

Toutefois les caractères de cette substance me faisaient supposer qu'elle devait être d'une nature complexe :

La coloration jaune de son oxyde permettait d'y supposer la présence du terbium.

---

(1) Ces mesures ont été obtenues avec les fractions de l'yttria de l'æschynite les moins basiques. *Voir* p. 61.

Examinée sous une épaisseur convenable au spectroscope, elle présente, quoique très faiblement, les bandes de l'holmium, du dysprosium, de l'erbium et même du didyme.

Son poids atomique relativement faible montrait qu'elle devait renfermer surtout de l'yttrium ; mais pourquoi cette limite était-elle semblable à celle que m'avaient fournie les acétylacétonates et à MM. Schützenberger et O. Boudouard les sulfates et les nitrates?

Ce n'est que beaucoup plus tard que j'eus la clef de ce mystère, mais je disais à cette époque : « J'admets jusqu'à preuve du contraire que cette substance est de l'yttrium impur.

» Ainsi l'on obtient, par des méthodes variées et essentiellement distinctes, une de ces limites de fractionnement comme on peut en observer si fréquemment dans le traitement des terres rares.

» En admettant que cette substance est nouvelle, on risquerait de tomber dans une erreur analogue à celle de M. Delafontaine lorsqu'il annonça la découverte du *phillippium*. La constance relative du poids atomique de cette matière est un caractère insuffisant pour son identification. Car une méthode de fractionnement, si efficace qu'elle paraisse, ne permet pas, en général, d'éliminer d'une substance à peu près pure les dernières traces d'impuretés et il suffit de jeter un coup d'œil sur la littérature des terres rares pour se rendre compte des difficultés extrêmes que présente la purification d'un corps tel que l'yttrium. »

Les cristaux qui se déposent ensuite dans le fractionnement des éthylsulfates deviennent de plus en plus roses. Le spectre du nouvel erbium y devient plus intense et le spectre de l'X de Soret (holmium et dysprosium) s'y affaiblit graduellement.

On obtient ensuite des dissolutions qui ne présentent

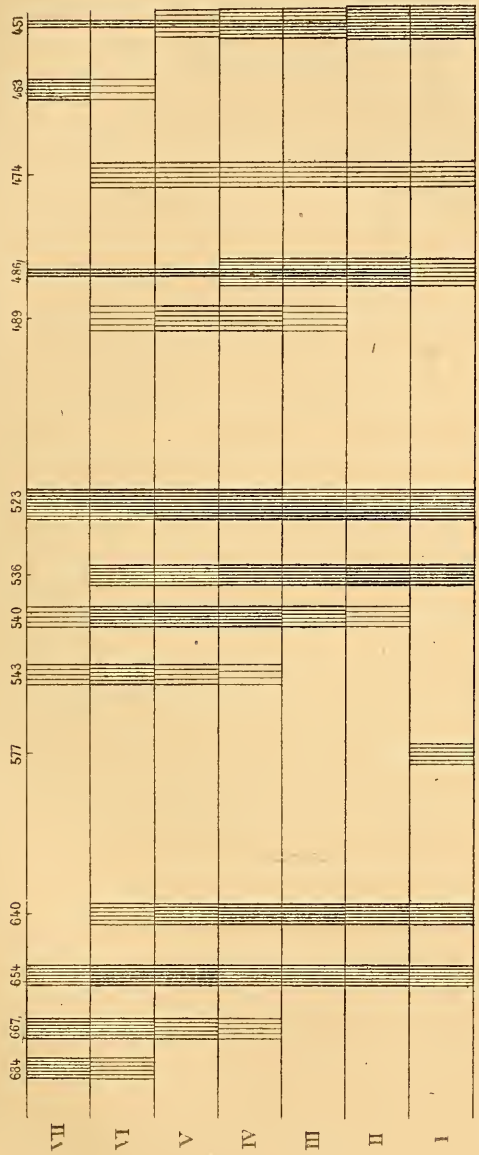
plus du tout le spectre de l'holmium et où l'on voit apparaître deux bandes très faibles qui sont attribuables au thulium.

Enfin le spectre de l'erbium s'affaiblit à son tour, les cristaux qui se déposent deviennent de moins en moins roses et finalement on obtient des eaux-mères où se sont accumulées toutes les impuretés provenant soit de l'insuffisance des traitements antérieurs et surtout des réactifs, il est vrai, mais qui ne présentent plus de bandes d'absorption. Après avoir précipité cette dissolution par l'ammoniaque pour séparer les métaux alcalino-terreux et par l'acide oxalique pour éliminer le fer, l'alumine, le manganèse, etc., j'en ai isolé une terre de poids atomique 151,5 et dont l'oxyde calciné au rouge blanc ne présentait aucune trace de coloration.

Spectre des derniers cristaux. — Æschynite.

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Eléments probables.	Qualités des bandes.
24.....	684	thulium	faible
32.....	654	erbium	faible
69.....	540	erbium	très faible
78.....	523	erbium	forte
99.....	486	erbium	forte
115-120.	459-465	thulium	faible
129.....	451	erbium	faible

Fig. 3.



Variations spectrales des éthylsulfates erbiques.

Fractions intermédiaires.

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Éléments.	I.	II.	III.	IV.
24.....	684	Tm	faible, nette	"	"	"
27,5....	667	Er	faible	très faible	extrêmement faible	"
32.....	654	Er	forte	forte	assez forte	assez forte
34.....	640	Ho	faible	faible	assez forte	assez forte
66.....	544	?	très faible	extrêmement faible	douteuse	"
69.....	540	Er	assez forte	assez forte	faible	assez faible
71,6....	536	Ho	assez faible, nette	assez forte	assez forte	forte est. à droite
78.....	523	Er	très forte est.	très forte est.	très forte est.	forte est. à gauche
97.....	489	?	faible, large	faible, large	très faible	extrêmement faible
99.....	486	Er-Ho	forte, nette	forte est.	très forte	forte diffuse
108.....	474	Dy	extrêmement faible	extrêmement faible	extrêmement faible	extrêmement faible
117	463	Tm	douteuse	"	"	"
129.....	451	Dy-Er	forte, nette	très forte	très forte	extrêmement forte large

Ces mesures montrent dans quel sens s'effectuent les séparations par cette méthode :

Terbium-yttrium, holmium-dysprosium, erbium-ytterbium.

La comparaison de ces résultats avec ceux que j'avais obtenus antérieurement montre, en outre, que cette méthode de fractionnement est bien supérieure aux précédentes.

SUR LA NATURE DU DIDYME QUI ACCOMPAGNE L'YTTRIA.

M. O. Boudouard a annoncé récemment qu'il avait séparé de l'yttria des sables monazités une terre de didyme peu soluble dans le sulfate potassique et présentant tous les caractères du néodyme.

J'ai indiqué précédemment (p. 63) que les terres provenant des têtes de cristallisation des éthylsulfates yttriques entraînaient le didyme qui avait échappé à une élimination préalable des terres du groupe cérique par le sulfate de potasse.

J'ai éliminé ce didyme des têtes yttriques par de nouvelles précipitations par le sulfate potassique et j'ai observé que si le didyme ainsi obtenu présentait surtout les caractères du néodyme, il ne pouvait être identifié entièrement avec le néodyme et contenait une forte proportion de terres étrangères.

Le spectre de cette substance était moins intense que le spectre d'une dissolution de néodyme pur de même concentration et examiné sous la même épaisseur.

Outre les bandes du néodyme on pouvait distinguer les bandes de l'X de Soret, quelques bandes de l'erbium et du praséodyme. Toutefois ces dernières bandes étaient très faibles.

Quelques fractionnements par le sulfate potassique en présence d'alcool ont mis en évidence les terres du groupe

terbique, et un fractionnement par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée a suffi pour caractériser la présence d'une trace de cérium.

Ainsi cette substance est en définitive riche en néodyme et je confirme pleinement l'opinion de M. Boudouard lorsqu'il recommande cette nouvelle méthode comme devant donner des résultats expéditifs pour la préparation du néodyme.

Il est intéressant de remarquer que parmi les bandes du praséodyme que l'on peut observer dans cette matière, la bande $\lambda = 469$ est nettement visible tandis que les bandes $\lambda = 444$ et $\lambda = 482$ sont à peine visibles. M. Demarçay (1) et MM. Krüss et Nilson (2) ont fait des observations analogues sur la variation d'intensité relative de ces bandes.

D'autre part la bande $\lambda = 499$ que l'on observe dans ce spectre présente un aspect tout différent de celui que l'on observe dans le spectre du praséodyme où elle est large et diffuse tandis que dans ce composé elle est fine et nette. M. Schöttlander attribue cette bande au néodyme.

Théoriquement il ne devait pas rester de didyme dans les terres yttriques après le traitement par le sulfate de potasse; mais, comme j'ai déjà eu l'occasion de le faire remarquer à propos des traitements des minéraux, ce traitement est un fractionnement. Le sulfate double de didyme et de potasse est rigoureusement insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse; mais, comme l'a fait remarquer Marignac, la solubilité du sulfate de didyme est profondément modifiée par la présence des terres yttriques.

Et bien avant Marignac, Delafontaine remarque que ses terbines sont souillées de didyme, et, chose plus remarquable encore, il dit que son didyme avait un spectre in-

---

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

complet. Ce didyme était sans doute identique à celui dont nous nous occupons ici, de sorte que Delafontaine avait probablement isolé le néodyme vingt ans avant Auer de Welsbach.

Je n'ai pu pousser très loin cette recherche parce que je ne disposais que d'une quantité insuffisante de matière; mais ces résultats prouvent nettement la présence des terbines dans les têtes de fractionnement des éthylsulfates yttriques. Il devenait dès lors fort probable qu'en poursuivant ce fractionnement j'obtiendrais dans les têtes de cristallisation des terbines et que les queues en seraient exemptes, de même qu'elles étaient exemptes de didyme. L'expérience confirma pleinement ces prévisions.

SUR LA NATURE EXACTE DE LA SUBSTANCE DE POIDS ATOMIQUE 97.

Dans l'exposé de mes premières recherches sur le fractionnement des éthylsulfates de la série yttrique, j'indiquais (p. 71) dans quel ordre se déposent ces sels. Mes recherches ultérieures sur le même sujet ont confirmé mes précédents résultats.

Toutefois, il est important d'insister sur ce fait que l'emploi unique de la méthode ne m'a pas permis jusqu'ici d'isoler, de ce mélange extrêmement complexe, l'un de ces corps à l'état de pureté, mais de séparer ces matières en groupes de corps sur lesquels les autres méthodes indiquées deviennent plus aisément applicables.

En outre, dans ce fractionnement, les composants des terres yttriques ne se séparent pas les uns des autres d'une manière également nette.

S'il est aisé d'obtenir des dissolutions renfermant de l'erbium et rigoureusement exemptes d'holmium, il est extrêmement difficile d'éliminer complètement l'erbium des fractions riches en holmium.

De même, si les terbines sont rejetées très aisément dans

les têtes du fractionnement, on peut retrouver de l'yttrium dans presque toutes les fractions.

Enfin, si dans les portions à poids atomique faible on obtient très rapidement des fractions de poids atomique voisin de 97, cela tient uniquement à la difficulté que l'on éprouve à séparer de l'yttrium de petites quantités de terbines.

Lorsque, pour éliminer des terres yttriques la trace de didyme qui la souille, on traite ces terres par le sulfate de potasse, on précipite en même temps la majorité des terbines (p. 53).

L'yttria reste donc souillée de la trace de terbine qu'elle retient comme les terbines retenaient elles-mêmes le néodyme.

Et ce mélange, dont on peut éliminer sans trop de peine l'ytterbium et l'erbium, correspond au poids atomique moyen 97 et présente dès lors une fixité remarquable.

J'ai dit précédemment, en m'appuyant sur les caractères de cette terre, qu'elle devait renfermer surtout de l'yttrium. Depuis j'ai résolu le problème d'une façon complète en séparant de cette matière l'yttrium à poids atomique 89 et des terres appartenant au groupe des terbines et dont le poids atomique fut trouvé égal à 152, nombre probablement au-dessous de la réalité, mais que je n'ai pu dépasser parce que je n'ai pu extraire qu'un gramme environ de cette dernière substance.

Dans les queues du fractionnement des éthylsulfates yttriques qui ne renferment plus les terres du groupe terbique et du groupe holmique, mais seulement de l'ytterbium, de l'erbium et de l'yttrium, j'ai pu extraire, par divers fractionnements que je décrirai plus loin, de l'yttrium dont le poids atomique fut trouvé égal à 88,8. Je n'ai pas rencontré, entre les termes extrêmes 162 et 89 environ, de ces fractionnements de termes intermédiaires qui n'aient pu se dédoubler en terme à poids atomique

plus élevé et en terme à poids atomique plus faible.

Ces heureux résultats n'étaient dus qu'à l'*absence* de terres terbiques.

D'autre part, par des cristallisations multipliées des têtes de fractionnement des éthylsulfates de poids atomique métallique initial 97, les terbines s'accumulèrent dans les premiers cristaux comme l'avait fait le didyme dans les fractionnements précédents.

Après un nombre suffisant de cristallisations, environ soixante, la couleur des oxydes des différentes portions variait de l'orangé foncé (têtes) au blanc légèrement rosé (queues); les portions intermédiaires avaient la teinte crème des oxydes de la substance initiale. Les queues qui renfermaient encore une trace d'erbium ont donné, après quelques fractionnements, des oxalates en solution azotique de l'yttrium à oxyde parfaitement blanc et de poids atomique 89.

Les têtes ont été caractérisées comme appartenant au groupe des terbines par la faible solubilité de leurs formiates.

L'oxyde provenant de la calcination des oxalates à basse température, quoique fortement coloré, perd environ $\frac{1}{1000}$ de son poids par calcination dans l'hydrogène dans lequel il devient parfaitement blanc.

L'oxyde calciné à la température de la chaleur blanche est très peu coloré et perd environ $\frac{1}{10000}$ de son poids dans l'hydrogène.

Cet oxyde fut transformé en un verre de nitrates et examiné par réflexion au spectroscope; je n'ai pu observer, dans la partie visible de son spectre, que deux bandes :

	Micromètre.	λ.	
Holmium. ...	70	538	à peine visible.
Dysprosium ..	121-130	(454-450)	intense.

Ces différents caractères suffisent pour montrer que cette matière est encore complexe.

Mais ces expériences prouvent que l'yttria des sables monazités renferme surtout de l'yttrium à poids atomique voisin de 89 et qu'*il n'existe pas,* du moins en quantité appréciable, *d'élément dont le poids atomique serait environ égal à* 100 *ou* 97.

DÉTAILS DES FRACTIONNEMENTS AUXQUELS FURENT SOUMISES LES DIVERSES PORTIONS DES ÉTHYLSULFATES YTTRIQUES DES SABLES MONAZITÉS ET DE L'ÆSCHYNITE.

1° *Queues de fractionnement des éthylsulfates.*

La dissolution de ces terres présentait un beau spectre de nouvel erbium.

On ne pouvait y apercevoir en dissolution saturée des éthylsulfates et, sous une épaisseur de $0^m,20$, aucune trace des bandes de l'X de Soret.

La dissolution fut traitée plusieurs fois de la manière suivante : 1° précipitation par l'ammoniaque; 2° dissolution des hydrates dans l'acide nitrique; 3° précipitation des nitrates par l'acide oxalique; 4° calcination des oxalates; 5° transformation des oxydes en sulfates et dissolution des sulfates.

Ces divers traitements ont pour but la séparation des métaux alcalino-terreux, du fer, de la magnésie, de l'alumine et du manganèse qui pouvaient souiller cette matière.

Les oxydes calcinés soit à basse température, soit à la température de la chaleur blanche, ne présentaient aucune teinte crème ou chamois, même après avoir été humectés d'eau; ce qui excluait dans cette substance la présence des terbines.

Ces oxydes présentaient une belle teinte rose caractéristique de l'erbium.

Les nitrates furent d'abord soumis à la décomposition ignée et scindés ainsi en dix-huit fractions. Puis, chaque fraction étant en proportion trop faible pour que ce trai-

tement puisse être poursuivi, le fractionnement put être continué par l'ammoniaque diluée.

FRACTIONNEMENTS PAR L'AMMONIAQUE.

La dissolution étendue des nitrates jusqu'à ce qu'elle paraisse incolore est additionnée d'ammoniaque diluée de manière à avoir un faible précipité, gélatineux, léger et sans grumeaux. La dissolution est portée à l'ébullition et maintenue à cet état jusqu'à ce que le précipité se soit transformé en sous-nitrates plus denses et facilement séparables de la liqueur par décantation et aisément lavables.

Vingt et une séries de précipitations fractionnées furent effectuées de la sorte sur les dix-huit fractions qui renfermaient environ 15^{gr} de matière.

Les diverses fractions ont été ensuite soumises à l'analyse et ont donné les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I.....	0,5763	0,3465	156,9
II.....	1,1925	0,7212	159,6
III.....	1,5789	0,9262	146,8
IV.....	1,3745	0,8025	144,2
V.....	1,1359	0,6523	137,8
VI.....	1,7194	0,9771	133,8
VII.....	0,9254	0,5235	132,3
VIII.....	0,9381	0,5296	131,5
IX.....	0,8121	0,4577	130,9
X.....	1,5222	0,8185	115,5
XI.....	1,2814	0,6809	112,0
XII.....	1,1190	0,5893	109,3
XIII.....	1,7337	0,8696	96,7
XIV.....	0,9518	0,4752	95,6
XV.....	1,4843	0,7299	92,1
XVI.....	1,0565	0,5190	91,8
XVII.....	1,0947	0,5338	90,2
XVIII.....	0,6641	0,3219	88,8

Ainsi, l'effet de ces fractionnements fut de séparer la matière en des terres dont les termes extrêmes ont les poids atomiques 15,96 et 88,8.

La matière de poids atomique 159,6 est un mélange ainsi que l'ont prouvé des expériences postérieures, mais les termes de poids atomique 90,2 et 88,8 doivent être considérés comme de l'yttrium.

L'oxyde et les sels de cette substance ne présentent aucune coloration ni aucun spectre d'absorption.

Parmi les portions intermédiaires, on remarque que les fractions VI, VII, VIII et IX ont des poids atomiques sensiblement égaux.

Dans le but de remarquer si cette constance relative de poids atomique était fortuite ou si l'on devait soupçonner là l'existence d'une terre intermédiaire, ces portions furent de nouveau fractionnées.

Après une vingtaine de fractionnements, l'analyse a fourni les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I.....	0,8783	0,5247	154,0
II.....	0,5610	0,3251	141,4
III.....	0,8675	0,4987	138,2
IV.....	0,3345	0,1813	118,0
V.....	0,5050	0,2588	102,0

Ces résultats prouvent qu'il n'existe pas de terre intermédiaire et que le fractionnement des éthylsulfates donne, dans les portions les plus solubles :

1° Des terres à poids atomiques élevés moins basiques que l'yttrium; ces terres renferment, outre l'erbine, une terre sans spectre d'absorption, offrant les caractères de l'ytterbine;

2° De l'yttria à poids atomique voisin de 89 et ne présentant plus que les caractères de ce corps. Le rendement

en yttria des terres qui ont subi ces derniers traitements fut d'environ $\frac{1}{10}$.

Ces résultats ont été obtenus avec l'yttria des sables monazités; des résultats analogues ont été obtenus avec l'yttria de l'æschynite qui ne diffère de la précédente que par la proportion d'erbine qui est plus considérable.

Les fractions extrêmes ont donné à l'analyse :

1° *Têtes du fractionnement par l'ammoniaque :*

Sulfate anhydre.....	0,7326
Oxyde.....	0,4426
Poids atomique.....	159,1

Les portions les plus basiques de ce fractionnement ne contenaient qu'une trace d'erbine :

2° *Queues :*

Sulfate anhydre.....	0,9303
Oxyde.....	0,4557
Poids atomique.....	91,2

Fractionnements des oxalates.

La méthode précédente présente l'inconvénient grave de séparer de l'yttrium l'ytterbium en même temps que l'erbium. Or ces deux derniers éléments sont tous deux faiblement basiques et sont très difficiles à séparer l'un de l'autre par cette méthode. Toutefois, dans les fractionnements précédents, j'eus maintes fois l'occasion de remarquer que, à concentration égale, les têtes du fractionnement présentaient un spectre d'absorption moins intense que les fractions suivantes, et que les oxydes présentaient une coloration rose moins intense que les fractions voisines. Ce fait ne pouvait être interprété que par la présence d'une terre sans spectre d'absorption mélangée à une forte proportion d'erbium. Ces terres étant très aisé-

ment solubles à l'état de sulfate dans la dissolution de sulfate potassique, ayant en outre un poids atomique élevé, il devenait évident que la terre sans spectre d'absorption était l'ytterbine de Marignac. D'autre part, les terres de poids atomiques élevés provenant des sables monazités étaient beaucoup moins colorées que les terres correspondantes provenant de l'æschynite et cette remarque était de nature à confirmer mes convictions relativement à cette terre. Et quoique je n'eusse à ma disposition qu'une quantité relativement très faible de ces oxydes, je résolus de tenter tout ce qu'il me serait possible de faire pour séparer l'erbium de l'ytterbium.

On sait que l'oxalate d'ytterbium est plus soluble dans l'acide azotique que l'oxalate d'erbium. C'est de la sorte que je tentai la séparation de ces deux éléments. Après un grand nombre de cristallisations, j'obtins des oxalates très roses dans les têtes et des oxalates presque incolores dans les queues. L'yttrium devant accompagner l'ytterbium dans ces fractions, j'effectuai sur la dissolution des nitrates quelques fractionnements par l'ammoniaque.

J'obtins ainsi des fractions riches en erbium et des fractions riches en ytterbium, qui donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Matière riche en ytterbium.....	2,1842	1,3272	161,8
Matière riche en erbium.....	1,9715	1,1617	148,6

Ces matières n'étaient pas pures et contenaient encore une notable proportion d'yttrium. Toutefois je n'ai pas poussé plus loin les fractionnements, attendant d'obtenir des substances analogues en plus grande quantité pour me livrer à des fractionnements efficaces.

Fractionnement des éthylsulfates. Détail des expériences.

1° *Yttria provenant de l'æschynite.*

J'ai indiqué précédemment que les terres yttriques provenant de l'æschynite avaient été partagées en trois portions.

1° Oxydes faiblement basiques;

2° Oxydes fortement basiques aisément précipitables par le sulfate potassique;

3° Oxydes fortement basiques moins aisément précipitables par le sulfate potassique.

Les oxydes de la première catégorie ont été transformés en éthylsulfates et c'est en les fractionnant que je m'aperçus combien ces sels prêtaient au fractionnement. Dans cette méthode, les têtes de fractionnement séparées de la majorité des terbines par le sulfate potassique avaient un poids atomique plus faible que les eaux-mères. Nous verrons, dans la suite de ce travail, que si la proportion de terbines est un peu considérable et la proportion d'erbine et d'ytterbine faible, c'est le contraire que l'on observe et qu'enfin, dans certains cas, les poids atomiques d'abord croissants vont ensuite en diminuant et passent par un minimum très voisin du poids atomique de l'yttrium.

Les oxydes de la deuxième catégorie ont été fractionnés par le sulfate potassique.

Enfin les oxydes de la troisième catégorie ont été transformés en éthylsulfates.

L'absorption des différentes fractions de ces derniers sels a présenté les mêmes phases de variations que dans les fractionnements antérieurs déjà décrits. Toutefois, les premières fractions riches en terbines donnaient un spectre d'holmium presque pur, mais où l'on pouvait encore distinguer sous une forte épaisseur quelques-unes des bandes

les plus intenses de l'erbium quoique très faiblement.

Ce fractionnement dura plusieurs mois, et, après une soixantaine de séries de cristallisation, les différentes fractions donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I.....	0,4973	0,2898	143,6
II.....	1,0078	0,5596	125,9
III.....	1,0718	0,5713	112,9
IV.....	0,8526	0,4469	108,1
V.....	1,0195	0,5311	106,5
VI.....	1,6945	0,8724	103,3
VII.....	1,6195	0,8198	99,0
VIII.....	1,6956	0,8563	98,4
IX.....	1,1630	0,5887	99,0

Les oxydes demeurent colorés en orangé, depuis la fraction I qui est très foncée jusqu'à la fraction VII qui présente une imperceptible teinte crème ; les deux dernières fractions sont légèrement roses. Le rendement en terres rigoureusement exemptes de terbines fut d'environ $\frac{1}{4}$.

Ainsi ces matières étaient surtout riches en terbines bien qu'elles eussent échappé à une première précipitation par le sulfate potassique.

2° *Yttria provenant des sables monazités.*

L'yttria provenant du traitement des sables monazités (*voir* p. 24) contenait une forte proportion de didyme. Pour l'éliminer, la dissolution concentrée des nitrates fut traitée par une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse. Le volume total de la liqueur était relativement très faible par rapport à la quantité des terres qu'elle renfermait, de sorte que, lorsqu'on ajouta à la dissolution un excès de sulfate de potasse finement pulvérisé, la majeure partie des terres précipita à l'état de sulfates doubles.

Les terres qui restèrent en dissolution furent préci-

pitées par la soude, et les hydrates, soigneusement lavés, furent dissous dans l'acide chlorhydrique sans excès. La dissolution des chlorures, traitée par l'hyposulfite de soude, donna un précipité sur lequel j'effectuai les fractionnements à l'état d'acétylacétonates décrits page 54.

La portion des terres qui n'avaient pas précipité par l'hyposulfite fut transformée en oxydes.

Le précipité de sulfate double fut transformé en hydrates. Les hydrates furent dissous dans l'acide formique. Les formiates furent soumis à la concentration. Dans ces conditions la majorité du didyme précipita, entraînant avec lui une forte proportion de terres yttriques.

Les eaux mères sirupeuses des formiates furent étendues d'eau et additionnées d'acide oxalique. Les oxalates furent transformés en oxydes par calcination, et ces oxydes furent réunis à ceux qui avaient échappé à la précipitation par l'hyposulfite de soude.

Ces oxydes, transformés d'abord en sulfates, puis en éthylsulfates par double décomposition avec l'éthylsulfate de baryum, furent fractionnés. J'ai déjà dit quelques mots de ces fractionnements. Dans ce paragraphe j'achèverai la description de ces traitements.

Je rappelle qu'aux débuts de ces fractionnements j'observai que les têtes de cristallisation, séparées du didyme et de la plus grande quantité des terbines par le sulfate potassique, donnèrent une limite de fractionnement égale à 97, et que ces produits transformés de nouveau en éthylsulfates donnèrent, par le fractionnement, une échelle de corps dont les poids atomiques variaient entre 152 et 89.

Les dernières eaux-mères qui ne donnaient que le spectre de l'erbium pur ont été fractionnées par l'ammoniaque (p. 77).

FRACTIONS INTERMÉDIAIRES.

Ces différentes fractions renfermaient très peu de terres à spectre d'absorption. Après une centaine de séries de fractionnements qui durèrent plus de quatre mois, les différentes fractions donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I.....	1,4465	0,7503	105,3
II.....	0,7416	0,3789	101,3
III.....	0,8549	0,4290	96,8
IV.....	1,3866	0,6956	96,7
V.....	0,9127	0,4536	94,7
VI.....	1,1542	0,5737	94,5
VII.....	0,9710	0,4818	94,1
VIII.....	0,8457	0,4223	95,6
IX.....	2,2090	1,2042	119,9
X.....	1,6359	0,9643	148,3

Les têtes du fractionnement précédent avaient été fractionnées à part dans le but de déterminer la véritable nature de la limite de poids atomique 97 qui firent l'objet des longues recherches de MM. Schützenberger et O. Boudouard.

J'ai dit antérieurement que cette substance ne devait pas être considérée comme définitive. Voici l'ensemble des expériences sur lesquelles je m'appuie pour affirmer qu'il n'existe pas dans les terres yttriques des sables monazités d'élément ayant un poids atomique voisin de 97, du moins en quantité appréciable.

Je dis en quantité appréciable parce que dans un fractionnement il existe toujours une certaine proportion de terres intermédiaires et qu'à moins d'avoir poussé ces fractionnements jusqu'à ce que les fractions intermédiaires puissent être considérées comme négligeables par rapport

aux termes extrêmes, il est impossible d'affirmer que ces portions sont uniquement constituées par le mélange des termes extrêmes.

La substance séparée approximativement par le sulfate de potasse de la majeure partie du néodyme qui la souillait a été de nouveau transformée en éthylsulfate et soumise à la cristallisation fractionnée.

Le didyme à l'état de traces qui avait échappé à ce traitement s'est accumulé dans les premières portions, et les autres terres absorbantes, en très faible quantité également, se sont échelonnées sur toute la longueur du fractionnement : d'abord le dysprosium, de M. Lecoq de Boisbaudran ; puis l'holmium et enfin l'erbium.

Après une soixantaine de tours de cristallisation, les diverses portions ont été transformées en oxalates et les oxalates furent calcinés.

La couleur des oxydes variait d'une façon continue, depuis l'orangé foncé pour les têtes au blanc rosé franc pour les queues.

Les oxydes des trois premières fractions furent transformés séparément en formiates. Les dissolutions diluées donnèrent par concentration un abondant précipité blanc microcristallin de formiates terbiques peu solubles. Les précipités renfermaient la trace de didyme que ces fractions contenaient ; les eaux-mères présentaient les bandes des terres yttriques absorbantes et plus particulièrement de l'holmium. La quatrième fraction, quoique renfermant une notable proportion de terbines, donna par concentration un sirop qui se prit en masse sans que j'aie pu le fractionner à l'état de formiates.

Les formiates des trois premières portions donnèrent à l'analyse, après fractionnement :

Portions. Ethyl-sulfates.	Formiates.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I.....	1.....	1,2666	0,7516	151,1
	2.....	2,0238	1,1972	149,8
	3.....	0,3898	0,2237	137,6
II.....	1.....	1,8523	1,0931	147,1
	2.....	1,4067	0,8179	142,7
III.....	1.....	1,2654	0,7097	129,3
	2.....	1,2962	0,7242	127,9
	3.....	0,8720	0,4724	117,8

Les fractions 127,9, 129,3 ont été réunies et fractionnées systématiquement par cristallisation des oxalates dans l'acide nitrique.

J'ai obtenu ainsi :

1° *Oxalates.*

Sulfate anhydre.....	3,3830
Oxyde.....	1,9435
Poids atomique.....	137,7

Cette matière a été réunie à la substance de poids atomique 137,6 et le mélange a été fractionné de nouveau à l'état d'oxalate.

J'ai obtenu de la sorte :

a.	Sulfate anhydre.....	0,9806
	Oxyde.....	0,5652
	Poids atomique.....	139,3
b.	Sulfate anhydre.....	1,0685
	Oxyde.....	0,6071
	Poids atomique.....	133,9

Les eaux-mères ont été réunies aux seconds oxalates.

2° *Oxalates.*

Sulfate anhydre.....	1,2617
Oxyde.....	0,7047
Poids atomique.....	127,8

Ces fractions, examinées au spectroscope à l'état de verre de nitrates présentaient surtout la bande caractéristique du dysprosium.

Le verre de nitrates présentait une teinte verdâtre.

Je ne disposais pas d'une quantité suffisante de matière pour pouvoir éliminer complètement la bande holmique faible qui accompagnait la bande du dysprosium.

Toutefois ces résultats me paraissent présenter un intérêt théorique assez grand à cause de l'analogie que présente le dédoublement de l'ancien erbium avec le dédoublement du didyme.

En effet :

1° Les sels d'erbium, comme les sels de néodyme, sont roses. Ils présentent tous deux un grand nombre de bandes dans la partie visible du spectre et n'absorbent l'un et l'autre que peu de radiations bleues et violettes.

2° Les sels de praséodyme et probablement de dysprosium sont verts ; leurs bandes d'absorption s'observent dans les parties les plus réfrangibles du spectre.

3° Si l'on retranche du spectre de l'ancien didyme la somme des bandes du néodyme et du praséodyme, il reste un certain nombre de bandes qui ne sont attribuables à aucun corps connu.

De même si l'on retranche du spectre de l'ancien erbium la somme des bandes de l'erbium vrai, et du dysprosium, il reste un certain nombre de bandes que l'on attribue à cet élément encore bien hypothétique qui est l'holmium, puisqu'il n'a jamais été isolé dans un état de pureté suffisant pour qu'on puisse donner, même approximativement, son poids atomique et qu'il ne paraît pas être rigoureusement identifié à lui-même au point de vue spectroscopique, puisqu'il n'a pas été séparé du dysprosium dont M. Lecoq de Boisbaudran a obtenu quelques décigrammes.

De même que dans l'ancien didyme exempt de samarium, on ne peut affirmer que l'existence du néodyme et du

praséodyme; de même, des corps de l'ancien erbium, on ne peut affirmer que l'existence du nouvel erbium et du dysprosium qui ont été isolés chimiquement; et, de la sorte, les deux séries des terres rares absorbantes, les séries didymiques et erbiques sont bien parallèles dans les deux cas.

Les fractions de poids atomique 139,3 furent fractionnées de nouveau par la cristallisation des oxalates dans l'acide nitrique.

J'ai obtenu ainsi trois fractions qui donnèrent respectivement à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1.....	1,4303	0,8375	145,6
2.....	1,2896	0,7412	138,2
3.....	1,3153	0,7320	126,5

Les fractions de poids atomique 145,6 ont été fractionnées de nouveau de la même manière et ont donné à l'analyse :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1.....	2,3366	1,3837	150,2
2.....	0,6566	0,3864	147,6
3.....	0,4233	0,2443	139,8

Les portions de poids atomiques voisins de 138 ont été de nouveau fractionnées et ont donné à l'analyse :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1.....	2,7115	1,5668	140,2
2.....	0,3196	0,1774	125,6

La quatrième fraction des éthylsulfates, qui n'avait donné à l'état de formiates qu'une dissolution sirupeuse qui se prit en masse par le refroidissement, a été frac-

tionnée à l'état d'oxalates et a donné à l'analyse les nombres suivants :

Fractions. Éthyl-sulfates.	Oxalates.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
IV.....	1.....	0,8269	0,4235	101,9
	2.....	0,4980	0,2544	101,3
	3.....	0,8111	0,4105	98,9

Le fractionnement des oxalates n'ayant pas donné des résultats satisfaisants sur cette fraction, je me suis borné à analyser ensuite les diverses fractions d'éthylsulfates, me réservant de les fractionner ensuite par une autre méthode si, par eux-mêmes, les résultats n'étaient pas suffisamment probants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
V.....	2,0898	1,0502	97,1
VI.....	1,3753	0,6882	96,2
VII.....	1,5286	0,7590	94,3
VIII.....	1,4501	0,7106	91,3

Les deux dernières fractions donnaient un oxyde blanc. Je les ai fractionnées en combinant les fractionnements par la pyrogénation des nitrates, la précipitation des hydrates par l'ammoniaque diluée, la cristallisation des nitrates par l'acide oxalique. J'ai obtenu les résultats suivants :

Sulfate anhydre.....	0,8098
Oxyde.....	0,3229
Poids atomique.....	88,8

Cette substance constituait la grande majorité de la matière initiale, le poids atomique de la substance initiale étant voisin de 98.

Ces résultats montrent que cette dernière substance était un mélange d'yttria et de terbines.

CHAPITRE VI.

MÉTHODE GÉNÉRALE DE SÉPARATION DES TERRES RARES.

Les différentes expériences qui viennent d'être décrites m'ont conduit à modifier les méthodes de traitement des éléments rares, de manière à les diviser non plus en deux classes (terres solubles dans le sulfate de potasse, terres insolubles), mais en une série de groupes qui permettent d'employer ensuite, avec plus de méthode et de facilité, les procédés de fractionnements classiques.

En effet, le traitement par le sulfate de potasse laisse beaucoup de terbines dans les terres yttriques et dans les terres cériques. Il devient ensuite très difficile, par cette méthode, de séparer les terbines de l'yttria, comme l'ont prouvé les travaux de Marignac et, plus récemment, les recherches de MM. Schützenberger et O. Boudouard.

En présence des terres cériques dont elles se rapprochent beaucoup, les terres terbiques sont plus faciles à séparer des terres de l'yttria. Par le fractionnement des éthylsulfates, on échelonne les terres en trois groupes principaux :

1° Terres cériques ;

2° Terbines ;

3° Terres yttriques,

sans que l'élimination des termes extrêmes porte préjudice à la séparation des terbines.

Les queues du fractionnement ne contiennent plus de terbines quand leurs oxydes n'ont plus trace de coloration orangée, mais sont d'un blanc rosé très pur.

Les capsules qui satisfont à cette condition sont mises à part. On précipite les dissolutions par l'acide oxalique et l'on calcine les oxalates.

Si la dissolution primitive renfermait du thorium, celui-ci s'accumulerait dans ces dernières portions, car l'éthylsulfate de thorium est incristallisable. On pour-

rait alors le séparer en transformant les oxydes en nitrates et en ajoutant à la liqueur de l'eau oxygénée (Wyrouboff et Verneuil). En poursuivant les fractionnements, on récupère de nouvelles portions exemptes de terbines et, par suite, de terres cériques que l'on réunit aux précédentes.

Ces terres sont ensuite transformées en sulfates, que l'on fait cristalliser. Il se forme d'abord des croûtes roses riches en erbium. L'yttrium et l'ytterbium s'accumulent dans les eaux-mères. On répète l'opération tant que les eaux-mères renferment surtout ces deux derniers éléments. On précipite alors la liqueur des sulfates par l'acide oxalique. On calcine le précipité d'oxalate et, par des fusions de nitrates ou des précipitations partielles par l'ammoniaque, on sépare l'yttrium de l'ytterbium.

Les cristaux les moins solubles des éthylsulfates renferment les terres cériques. On fait de temps en temps des essais par le sulfate potassique, lorsque la dissolution des éthylsulfates ne présente plus aucun vestige des bandes d'absorption des terres erbiques et surtout la bande bleue du dysprosium, qui est la plus persistante. Quand la dissolution des cristaux de tête ne donne plus qu'un louche, après le traitement par le sulfate potassique, on rejette les cristaux du fractionnement.

On continue de la sorte à tronquer le fractionnement en tête et en queue et l'on aboutit, après un nombre suffisant de tours de cristallisation, une centaine environ, aux terbines qui se sont fractionnées ainsi d'une manière rationnelle.

J'ai expérimenté cette méthode avec les terres de la gadolinite et j'ai obtenu ainsi des terbines qui ne renferment que des traces de matières absorbantes. Les terbines des têtes donnaient un spectre très faible de samarium; les terbines des queues donnaient un spectre de dysprosium. Ces matières ne se trouvaient pas en quantité

suffisante pour que je puisse espérer les séparer des terbines proprement dites.

Quand on a éliminé ainsi les terres du groupe cérique, on les transforme en oxydes que l'on dissout dans l'acide nitrique. On élimine la plus grande partie du cérium, par ébullition avec l'azotate d'ammoniaque (Wyrouboff et Verneuil). On achève d'éliminer le cérium par précipitation partielle par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée.

On sépare le lanthane, le praséodyme et le néodyme par la cristallisation des nitrates doubles ammoniacaux ou sodiques (Auer de Welsbach), ou par des précipitations de formiates, et l'on sépare ensuite le néodyme des dernières traces de terbines par le sulfate potassique. On peut être certain que ces terbines ne renferment plus d'erbine ou d'yttria.

CONCLUSIONS.

Ce travail a eu pour but la séparation des terres rares entre elles et surtout la séparation des terres yttriques. Au cours de ces recherches, j'ai obtenu un certain nombre de résultats nouveaux, parmi lesquels on peut citer les suivants :

1° J'ai apporté quelques modifications au traitement des minéraux, principalement au traitement de l'æschynite ;

2° J'ai donné une méthode permettant d'obtenir rapidement du thorium très pur et de le caractériser dans un mélange, à l'aide de l'acétylacétone ;

3° J'ai étudié le fractionnement d'un grand nombre de sels et montré, par des résultats numériques, ce que chaque méthode pouvait donner en se plaçant dans des conditions que j'ai déterminées ;

4° J'ai étudié spécialement l'yttria des sables monazités, dans le but de rechercher s'il était légitime d'y admettre

l'existence d'une terre dont le poids atomique serait approximativement égal à 100 (1).

5° J'ai constaté, dans un grand nombre de cas, l'importance des limites de fractionnements, qui ont fait admettre, par certains auteurs, l'existence de terres nouvelles;

6° J'ai démontré que la limite 97 que donnent les sables monazités dans le fractionnement des sulfates, la pyrogénation des nitrates, le fractionnement des acétylacétonates dans l'alcool et le benzène, lorsqu'on a enlevé par le sulfate de potasse la majorité des terbines, était un mélange.

En préparant une assez grande quantité de cette fraction limite et en la soumettant au fractionnement à l'état d'éthylsulfates, j'ai montré qu'on pouvait la scinder en yttrium de poids atomique voisin de 89 et en terbines dont le poids atomique a atteint 152.

7° J'ai trouvé dans les éthylsulfates des terres rares un remarquable agent de fractionnement et j'ai indiqué dans quel ordre les terres se séparent avec ce réactif;

8° J'ai montré que les terres yttriques des sables monazités renfermaient surtout de l'yttrium à poids atomique 89 et que, d'une manière générale, on ne pouvait obtenir aisément de l'yttrium après avoir éliminé les terbines par la cristallisation des éthylsulfates.

9° J'ai appliqué la méthode des éthylsulfates aux composants du didyme encore impur et j'ai observé qu'avec le mélange praséodyme-lanthane on obtenait d'excellents résultats et que cette méthode pouvait être utilement combinée à la méthode d'Auer de Welsbach.

10° J'ai donné une méthode générale de séparation des terres rares.

Cette méthode peut être poussée beaucoup plus loin que je ne l'ai fait dans cette étude sur les terres de l'æschynite

---

(1) SCHÜTZENBERGER et O. BOUDOUARD.

et des sables monazités. J'applique actuellement le procédé de fractionnement des éthylsulfates à plusieurs kilogrammes de terres provenant de la gadolinite dont j'ai indiqué le traitement dans ce Mémoire et qui me permettront de compléter ultérieurement ces résultats.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici toute ma gratitude à mon éminent maître, M. Ch. Friedel, qui m'a constamment encouragé et guidé dans ces décevantes recherches. Je remercie également les membres du Comité de la fondation Élisabeth Thompson, de Boston (Mass.), auxquels je dois d'avoir pu me procurer la majeure partie des minéraux et des réactifs que j'ai employés.

9 septembre 1898.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 décembre 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 décembre 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Tension de vapeur des dissolutions saturées de sels isomorphes.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 décembre 1898.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 décembre 1898.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
26484 Quai des Grands-Augustins, 55.

COUNTWAY LIBRARY OF MEDICINE
QD
172
R2 U81

RARE BOOKS DEPARTMENT